

TRAITE D'UNION COOPERATION EN MATIERE DE BREVETS

PCT

NOTIFICATION D'ELECTION

(règle 61.2 du PCT)

Expéditeur: le BUREAU INTERNATIONAL

Destinataire:

Assistant Commissioner for Patents
United States Patent and Trademark
Office
Box PCT
Washington, D.C.20231
ÉTATS-UNIS D'AMÉRIQUE

en sa qualité d'office élu

Date d'expédition (jour/mois/année) 08 mars 2000 (08.03.00)	
Demande internationale no PCT/FR99/01805	Référence du dossier du déposant ou du mandataire BET 99/0654
Date du dépôt international (jour/mois/année) 22 juillet 1999 (22.07.99)	Date de priorité (jour/mois/année) 29 juillet 1998 (29.07.98)
Déposant CHARRIERE, Eugénie etc	

1. L'office désigné est avisé de son élection qui a été faite:

☒ dans la demande d'examen préliminaire international présentée à l'administration chargée de l'examen préliminaire international le:

17 février 2000 (17.02.00)

☐ dans une déclaration visant une élection ultérieure déposée auprès du Bureau international le:

2. L'élection ☒ a été faite

☐ n'a pas été faite

avant l'expiration d'un délai de 19 mois à compter de la date de priorité ou, lorsque la règle 32 s'applique, dans le délai visé à la règle 32.2b).

Bureau international de l'OMPI 34, chemin des Colombettes 1211 Genève 20, Suisse no de télécopieur: (41-22) 740.14.35	Fonctionnaire autorisé Kiwa Mpay no de téléphone: (41-22) 338.83.38
--	---

PCT

REQUETE

Le soussigné requiert que la présente demande internationale soit traitée conformément au Traité de coopération en matière de brevets.

Réserve à l'office récepteur

Demande internationale n°

Date du dépôt international

Nom de l'office récepteur et "Demande internationale PCT"

Référence du dossier du déposant ou du mandataire (facultatif)
(12 caractères au maximum) BET 99/0654

Cadre n° I TITRE DE L'INVENTION " (Poly) isocyanates masqués mixtes ".

Cadre n° II DEPOSANT

Nom et adresse : (Nom de famille suivi du prénom; pour une personne morale, désignation officielle complète. L'adresse doit comprendre le code postal et le nom du pays. Le pays de l'adresse indiquée dans ce cadre est l'Etat où le déposant a son domicile si aucun domicile n'est indiqué ci-dessous.)

RHODIA CHIMIE
25, Quai Paul Doumer
92408 COURBEVOIE CEDEX
FRANCE.

☐ Cette personne est aussi inventeur.

n° de téléphone 01 47 68 12 34

n° de télécopieur 01 47 68 19 99

n° de téléimprimeur

Nationalité (nom de l'Etat) : FRANCE

Domicile (nom de l'Etat) : FRANCE

Cette personne est
déposant pour :

☐ tous les Etats
désignés

☒ tous les Etats désignés sauf
les Etats-Unis d'Amérique

☐ les Etats-Unis d'Amérique
seulement

☐ les Etats indiqués dans
le cadre supplémentaire

Cadre n° III AUTRE(S) DEPOSANT(S) OU (AUTRE(S)) INVENTEUR(S)

Nom et adresse : (Nom de famille suivi du prénom; pour une personne morale, désignation officielle complète. L'adresse doit comprendre le code postal et le nom du pays. Le pays de l'adresse indiquée dans ce cadre est l'Etat où le déposant a son domicile si aucun domicile n'est indiqué ci-dessous.)

CHARRIERE Eugénie
52, rue d'Inkermann
69000 LYON FRANCE

Cette personne est :

☐ déposant seulement

☒ déposant et inventeur

☐ inventeur seulement
(Si cette case est cochée,
ne pas remplir la suite.)

Nationalité (nom de l'Etat) : FRANCE

Domicile (nom de l'Etat) : FRANCE

Cette personne est
déposant pour :

☐ tous les Etats
désignés

☐ tous les Etats désignés sauf
les Etats-Unis d'Amérique

☒ les Etats-Unis d'Amérique
seulement

☐ les Etats indiqués dans
le cadre supplémentaire

☒ D'autres déposants ou inventeurs sont indiqués sur une feuille annexe.

Cadre n° IV MANDATAIRE OU REPRESENTANT COMMUN; OU ADRESSE POUR LA CORRESPONDANCE

La personne dont l'identité est donnée ci-dessous est/a été désignée pour agir au nom du ou des déposants auprès des autorités internationales compétentes, comme:

☒ mandataire

☐ représentant commun

Nom et adresse : (Nom de famille suivi du prénom; pour une personne morale, désignation officielle complète. L'adresse doit comprendre le code postal et le nom du pays.)

OBOLENSKY Michel
c/o CABINET LAVOIX
2, Place d'Estienne d'Orves
75441 PARIS CEDEX 09 FRANCE

n° de téléphone

01 48 74 92 22

n° de télécopieur

01 48 74 54 56

n° de téléimprimeur

660 651 F

☐ Adresse pour la correspondance : cocher cette case lorsque aucun mandataire ni représentant commun n'est/n'a été désigné et que l'espace ci-dessus est utilisé pour indiquer une adresse spéciale à laquelle la correspondance doit être envoyée.

Suite du cadre n° III AUTRE(S) DEPOSANT(S) OU (AUTRE(S)) INVENTEUR(S)			
<i>Si aucun des sous-cadres suivants n'est utilisé, cette feuille ne doit pas être incluse dans la requête.</i>			
<p><i>Nom et adresse : (Nom de famille suivi du prénom; pour une personne morale, désignation officielle complète. L'adresse doit comprendre le code postal et le nom du pays. Le pays de l'adresse indiquée dans ce cadre est l'Etat où le déposant a son domicile si aucun domicile n'est indiqué ci-dessous.)</i></p> <p>BERNARD Jean-Marie Route du Large Saint-Laurent d'Agny 69440 MORNANT FRANCE</p>		<p>Cette personne est :</p> <p><input type="checkbox"/> déposant seulement</p> <p><input checked="" type="checkbox"/> déposant et inventeur</p> <p><input type="checkbox"/> inventeur seulement <i>(Si cette case est cochée, ne pas remplir la suite.)</i></p>	
Nationalité (nom de l'Etat) : FRANCE		Domicile (nom de l'Etat) : FRANCE	
<p>Cette personne est déposant pour : <input type="checkbox"/> tous les Etats désignés <input type="checkbox"/> tous les Etats désignés sauf les Etats-Unis d'Amérique <input checked="" type="checkbox"/> les Etats-Unis d'Amérique seulement <input type="checkbox"/> les Etats indiqués dans le cadre supplémentaire</p>			
<p><i>Nom et adresse : (Nom de famille suivi du prénom; pour une personne morale, désignation officielle complète. L'adresse doit comprendre le code postal et le nom du pays. Le pays de l'adresse indiquée dans ce cadre est l'Etat où le déposant a son domicile si aucun domicile n'est indiqué ci-dessous.)</i></p>		<p>Cette personne est :</p> <p><input type="checkbox"/> déposant seulement</p> <p><input type="checkbox"/> déposant et inventeur</p> <p><input type="checkbox"/> inventeur seulement <i>(Si cette case est cochée, ne pas remplir la suite.)</i></p>	
Nationalité (nom de l'Etat) :		Domicile (nom de l'Etat) :	
<p>Cette personne est déposant pour : <input type="checkbox"/> tous les Etats désignés <input type="checkbox"/> tous les Etats désignés sauf les Etats-Unis d'Amérique <input type="checkbox"/> les Etats-Unis d'Amérique seulement <input type="checkbox"/> les Etats indiqués dans le cadre supplémentaire</p>			
<p><i>Nom et adresse : (Nom de famille suivi du prénom; pour une personne morale, désignation officielle complète. L'adresse doit comprendre le code postal et le nom du pays. Le pays de l'adresse indiquée dans ce cadre est l'Etat où le déposant a son domicile si aucun domicile n'est indiqué ci-dessous.)</i></p>		<p>Cette personne est :</p> <p><input type="checkbox"/> déposant seulement</p> <p><input type="checkbox"/> déposant et inventeur</p> <p><input type="checkbox"/> inventeur seulement <i>(Si cette case est cochée, ne pas remplir la suite.)</i></p>	
Nationalité (nom de l'Etat) :		Domicile (nom de l'Etat) :	
<p>Cette personne est déposant pour : <input type="checkbox"/> tous les Etats désignés <input type="checkbox"/> tous les Etats désignés sauf les Etats-Unis d'Amérique <input type="checkbox"/> les Etats-Unis d'Amérique seulement <input type="checkbox"/> les Etats indiqués dans le cadre supplémentaire</p>			
<p><i>Nom et adresse : (Nom de famille suivi du prénom; pour une personne morale, désignation officielle complète. L'adresse doit comprendre le code postal et le nom du pays. Le pays de l'adresse indiquée dans ce cadre est l'Etat où le déposant a son domicile si aucun domicile n'est indiqué ci-dessous.)</i></p>		<p>Cette personne est :</p> <p><input type="checkbox"/> déposant seulement</p> <p><input type="checkbox"/> déposant et inventeur</p> <p><input type="checkbox"/> inventeur seulement <i>(Si cette case est cochée, ne pas remplir la suite.)</i></p>	
Nationalité (nom de l'Etat) :		Domicile (nom de l'Etat) :	
<p>Cette personne est déposant pour : <input type="checkbox"/> tous les Etats désignés <input type="checkbox"/> tous les Etats désignés sauf les Etats-Unis d'Amérique <input type="checkbox"/> les Etats-Unis d'Amérique seulement <input type="checkbox"/> les Etats indiqués dans le cadre supplémentaire</p>			
<p><i>Nom et adresse : (Nom de famille suivi du prénom; pour une personne morale, désignation officielle complète. L'adresse doit comprendre le code postal et le nom du pays. Le pays de l'adresse indiquée dans ce cadre est l'Etat où le déposant a son domicile si aucun domicile n'est indiqué ci-dessous.)</i></p>		<p>Cette personne est :</p> <p><input type="checkbox"/> déposant seulement</p> <p><input type="checkbox"/> déposant et inventeur</p> <p><input type="checkbox"/> inventeur seulement <i>(Si cette case est cochée, ne pas remplir la suite.)</i></p>	
Nationalité (nom de l'Etat) :		Domicile (nom de l'Etat) :	
<p>Cette personne est déposant pour : <input type="checkbox"/> tous les Etats désignés <input type="checkbox"/> tous les Etats désignés sauf les Etats-Unis d'Amérique <input type="checkbox"/> les Etats-Unis d'Amérique seulement <input type="checkbox"/> les Etats indiqués dans le cadre supplémentaire</p>			
<p><input type="checkbox"/> D'autres déposants ou inventeurs sont indiqués sur une autre feuille annexe.</p>			

Cadre n° V DÉSIGNATION D'ÉTATS

Les désignations suivantes sont faites conformément à la règle 4.9.a) (cocher les cases appropriées; une au moins doit l'être) :

Brevet régional

- ☒ AP Brevet ARIPO : GH Ghana, GM Gambie, KE Kenya, LS Lesotho, MW Malawi, SD Soudan, SL Sierra Leone, SZ Swaziland, UG Ouganda, ZW Zimbabwe et tout autre État qui est un État contractant du Protocole de Harare et du PCT
- ☒ EA Brevet eurasien : AM Arménie, AZ Azerbaïdjan, BY Bélarus, KG Kirghizistan, KZ Kazakhstan, MD République de Moldova, RU Fédération de Russie, TJ Tadjikistan, TM Turkménistan et tout autre État qui est un État contractant de la Convention sur le brevet eurasien et du PCT
- ☒ EP Brevet européen : AT Autriche, BE Belgique, CH et LI Suisse et Liechtenstein, CY Chypre, DE Allemagne, DK Danemark, ES Espagne, FI Finlande, FR France, GB Royaume-Uni, GR Grèce, IE Irlande, IT Italie, LU Luxembourg, MC Monaco, NL Pays-Bas, PT Portugal, SE Suède et tout autre État qui est un État contractant de la Convention sur le brevet européen et du PCT
- ☒ OA Brevet OAPI : BF Burkina Faso, BJ Bénin, CF République centrafricaine, CG Congo, CI Côte d'Ivoire, CM Cameroun, GA Gabon, GN Guinée, GW Guinée-Bissau, ML Mali, MR Mauritanie, NE Niger, SN Sénégal, TD Tchad, TG Togo et tout autre État qui est un État membre de l'OAPI et un État contractant du PCT (si une autre forme de protection ou de traitement est souhaitée, le préciser sur la ligne pointillée)

Brevet national (si une autre forme de protection ou de traitement est souhaitée, le préciser sur la ligne pointillée) :

- | | |
|---|---|
| <input checked="" type="checkbox"/> AE Émirats arabes unis | <input checked="" type="checkbox"/> LR Liberia |
| <input checked="" type="checkbox"/> AL Albanie | <input checked="" type="checkbox"/> LS Lesotho |
| <input checked="" type="checkbox"/> AM Arménie | <input checked="" type="checkbox"/> LT Lituanie |
| <input checked="" type="checkbox"/> AT Autriche | <input checked="" type="checkbox"/> LU Luxembourg |
| <input checked="" type="checkbox"/> AU Australie | <input checked="" type="checkbox"/> LV Lettonie |
| <input checked="" type="checkbox"/> AZ Azerbaïdjan | <input checked="" type="checkbox"/> MD République de Moldova |
| <input checked="" type="checkbox"/> BA Bosnie-Herzégovine | <input checked="" type="checkbox"/> MG Madagascar |
| <input checked="" type="checkbox"/> BB Barbade | <input checked="" type="checkbox"/> MK Ex-République yougoslave de Macédoine |
| <input checked="" type="checkbox"/> BG Bulgarie | |
| <input checked="" type="checkbox"/> BR Brésil | <input checked="" type="checkbox"/> MN Mongolie |
| <input checked="" type="checkbox"/> BY Bélarus | <input checked="" type="checkbox"/> MW Malawi |
| <input checked="" type="checkbox"/> CA Canada | <input checked="" type="checkbox"/> MX Mexique |
| <input checked="" type="checkbox"/> CH et LI Suisse et Liechtenstein | <input checked="" type="checkbox"/> NO Norvège |
| <input checked="" type="checkbox"/> CN Chine | <input checked="" type="checkbox"/> NZ Nouvelle-Zélande |
| <input checked="" type="checkbox"/> CU Cuba | <input checked="" type="checkbox"/> PL Pologne |
| <input checked="" type="checkbox"/> CZ République tchèque | <input checked="" type="checkbox"/> PT Portugal |
| <input checked="" type="checkbox"/> DE Allemagne | <input checked="" type="checkbox"/> RO Roumanie |
| <input checked="" type="checkbox"/> DK Danemark | <input checked="" type="checkbox"/> RU Fédération de Russie |
| <input checked="" type="checkbox"/> EE Estonie | <input checked="" type="checkbox"/> SD Soudan |
| <input checked="" type="checkbox"/> ES Espagne | <input checked="" type="checkbox"/> SE Suède |
| <input checked="" type="checkbox"/> FI Finlande | <input checked="" type="checkbox"/> SG Singapour |
| <input checked="" type="checkbox"/> GB Royaume-Uni | <input checked="" type="checkbox"/> SI Slovénie |
| <input checked="" type="checkbox"/> GD Grenade | <input checked="" type="checkbox"/> SK Slovaquie |
| <input checked="" type="checkbox"/> GE Géorgie | <input checked="" type="checkbox"/> SL Sierra Leone |
| <input checked="" type="checkbox"/> GH Ghana | <input checked="" type="checkbox"/> TJ Tadjikistan |
| <input checked="" type="checkbox"/> GM Gambie | <input checked="" type="checkbox"/> TM Turkménistan |
| <input checked="" type="checkbox"/> HR Croatie | <input checked="" type="checkbox"/> TR Turquie |
| <input checked="" type="checkbox"/> HU Hongrie | <input checked="" type="checkbox"/> TT Trinité-et-Tobago |
| <input checked="" type="checkbox"/> ID Indonésie | <input checked="" type="checkbox"/> UA Ukraine |
| <input checked="" type="checkbox"/> IL Israël | <input checked="" type="checkbox"/> UG Ouganda |
| <input checked="" type="checkbox"/> IN Inde | <input checked="" type="checkbox"/> US États-Unis d'Amérique |
| <input checked="" type="checkbox"/> IS Islande | |
| <input checked="" type="checkbox"/> JP Japon | <input checked="" type="checkbox"/> UZ Ouzbékistan |
| <input checked="" type="checkbox"/> KE Kenya | <input checked="" type="checkbox"/> VN Viet Nam |
| <input checked="" type="checkbox"/> KG Kirghizistan | <input checked="" type="checkbox"/> YU Yougoslavie |
| <input checked="" type="checkbox"/> KP République populaire démocratique de Corée | <input checked="" type="checkbox"/> ZA Afrique du Sud |
| | <input checked="" type="checkbox"/> ZW Zimbabwe |
| <input checked="" type="checkbox"/> KR République de Corée | Cases réservées pour la désignation d'États qui sont devenus parties au PCT après la publication de la présente feuille : |
| <input checked="" type="checkbox"/> KZ Kazakhstan | <input type="checkbox"/> |
| <input checked="" type="checkbox"/> LC Sainte-Lucie | <input type="checkbox"/> |
| <input checked="" type="checkbox"/> LK Sri Lanka | <input type="checkbox"/> |

Déclaration concernant les désignations de précaution : outre les désignations faites ci-dessus, le déposant fait aussi conformément à la règle 4.9.b) toutes les désignations qui seraient autorisées en vertu du PCT, à l'exception de toute désignation indiquée dans le cadre supplémentaire comme étant exclue de la portée de cette déclaration. Le déposant déclare que ces désignations additionnelles sont faites sous réserve de confirmation et que toute désignation qui n'est pas confirmée avant l'expiration d'un délai de 15 mois à compter de la date de priorité doit être considérée comme retirée par le déposant à l'expiration de ce délai. (Pour confirmer une désignation, il faut déposer une déclaration contenant la désignation en question et payer les taxes de désignation et de confirmation. La confirmation doit parvenir à l'office récepteur dans le délai de 15 mois.)

Cadre n° VI REVENDEICAT DE PRIORITE		D'autres revendications de priorité sont indiquées dans le cadre supplémentaire.		
Date de dépôt de la demande antérieure (jour/mois/année)	Numéro de la demande antérieure	Lorsque la demande antérieure est une :		
		demande nationale : pays	demande régionale : * office régional	demande internationale : office récepteur
(1) 29/07/98	98 09 718	FRANCE		
(2)				
(3)				

☒ L'office récepteur est prié de préparer et de transmettre au Bureau international une copie certifiée conforme de la ou des demandes antérieures (seulement si la demande antérieure a été déposée auprès de l'office qui, aux fins de la présente demande internationale, est l'office récepteur) indiquées ci-dessus au(x) point(s) :

* Si la demande antérieure est une demande ARIPO, il est obligatoire d'indiquer dans le cadre supplémentaire au moins un pays partie à la Convention de Paris pour la protection de la propriété industrielle pour lequel cette demande antérieure a été déposée (règle 4.10.b)ii). Voir le cadre supplémentaire.

Cadre n° VII ADMINISTRATION CHARGÉE DE LA RECHERCHE INTERNATIONALE

Choix de l'administration chargée de la recherche internationale (ISA) (si plusieurs administrations chargées de la recherche internationale sont compétentes pour procéder à la recherche internationale, indiquer l'administration choisie; le code à deux lettres peut être utilisé) :

ISA /

Demande d'utilisation des résultats d'une recherche antérieure; mention de cette recherche (si une recherche antérieure a été effectuée par l'administration chargée de la recherche internationale ou demandée à cette dernière) :

Date (jour/mois/année)

29/07/98

Numéro

98 09 718

Pays (ou office régional)

FRANCE

Cadre n° VIII BORDEREAU; LANGUE DE DEPOT

La présente demande internationale contient le nombre de feuilles suivant :

requête : 4

description (sauf partie réservée au listage des séquences) : 23

revendications : 4

abrégé : 1

dessins :

partie de la description réservée au listage des séquences :

Nombre total de feuilles : 32

Le ou les éléments cochés ci-après sont joints à la présente demande internationale :

- ☒ feuille de calcul des taxes
- ☐ pouvoir distinct signé
- ☐ copie du pouvoir général; numéro de référence, le cas échéant :
- ☐ explication de l'absence d'une signature
- ☐ document(s) de priorité indiqué(s) dans le cadre n° VI au(x) point(s) :
- ☐ traduction de la demande internationale en (langue) :
- ☐ indications séparées concernant des micro-organismes ou autre matériel biologique déposés
- ☐ listage des séquences de nucléotides ou d'acides aminés sous forme déchiffrable par ordinateur Copie du rapport de recherche
- ☒ autres éléments (préciser) : de la DF 98 09 718

Figure des dessins qui doit accompagner l'abrégé : Néant

Langue de dépôt de la demande internationale : Français

Cadre n° IX SIGNATURE DU DEPOSANT OU DU MANDATAIRE

A côté de chaque signature, indiquer le nom du signataire et, si cela n'apparaît pas clairement à la lecture de la requête, à quel titre l'intéressé signe.

HIRSCH Denise
OBOLENSKY Michel
MONCHENY Michel
C/O CABINET LAVOIX
2, Place d'Estienne d'Orves
75441 PARIS CEDEX 09 FRANCE

Paris, le 22 juillet 1999

L'Un des Mandataires

OBOLENSKY Michel

Réservé à l'office récepteur

1. Date effective de réception des pièces supposées constituer la demande internationale :	2. Dessins : <input type="checkbox"/> reçus : <input type="checkbox"/> non reçus :
3. Date effective de réception, rectifiée en raison de la réception ultérieure, mais dans les délais, de documents ou de dessins complétant ce qui est supposé constituer la demande internationale :	
4. Date de réception, dans les délais, des corrections demandées selon l'article 11.2) du PCT :	
5. Administration chargée de la recherche internationale (si plusieurs sont compétentes) : ISA /	6. <input type="checkbox"/> Transmission de la copie de recherche différée jusqu'au paiement de la taxe de recherche.

Réservé au Bureau international

Date de réception de l'exemplaire original par le Bureau international :

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

(article 18 et règles 43 et 44 du PCT)

Référence du dossier du déposant ou du mandataire BET 99/0654	POUR SUITE voir la notification de transmission du rapport de recherche internationale (formulaire PCT/ISA/220) et, le cas échéant, le point 5 ci-après A DONNER	
Demande internationale n° PCT/FR 99/01805	Date du dépôt international (jour/mois/année) 22/07/1999	(Date de priorité (la plus ancienne) (jour/mois/année)) 29/07/1998
Déposant RHODIA CHIMIE et al.		

Le présent rapport de recherche internationale, établi par l'administration chargée de la recherche internationale, est transmis au déposant conformément à l'article 18. Une copie en est transmise au Bureau international.

Ce rapport de recherche internationale comprend 3 feuilles.



Il est aussi accompagné d'une copie de chaque document relatif à l'état de la technique qui y est cité.

1. Base du rapport

- a. En ce qui concerne la **langue**, la recherche internationale a été effectuée sur la base de la demande internationale dans la langue dans laquelle elle a été déposée, sauf indication contraire donnée sous le même point.



la recherche internationale a été effectuée sur la base d'une traduction de la demande internationale remise à l'administration.

- b. En ce qui concerne les **séquences de nucléotides ou d'acides aminés** divulguées dans la demande internationale (le cas échéant), la recherche internationale a été effectuée sur la base du listage des séquences :



contenu dans la demande internationale, sous forme écrite.



déposée avec la demande internationale, sous forme déchiffrable par ordinateur.



remis ultérieurement à l'administration, sous forme écrite.



remis ultérieurement à l'administration, sous forme déchiffrable par ordinateur.



La déclaration, selon laquelle le listage des séquences présenté par écrit et fourni ultérieurement ne vas pas au-delà de la divulgation faite dans la demande telle que déposée, a été fournie.



La déclaration, selon laquelle les informations enregistrées sous forme déchiffrable par ordinateur sont identiques à celles du listage des séquences présenté par écrit, a été fournie.

2. ☐ Il a été estimé que certaines revendications ne pouvaient pas faire l'objet d'une recherche (voir le cadre I).

3. ☐ Il y a absence d'unité de l'invention (voir le cadre II).

4. En ce qui concerne le **titre**,



le texte est approuvé tel qu'il a été remis par le déposant.



Le texte a été établi par l'administration et a la teneur suivante:

5. En ce qui concerne l'**abrégé**,



le texte est approuvé tel qu'il a été remis par le déposant



le texte (reproduit dans le cadre III) a été établi par l'administration conformément à la règle 38.2b). Le déposant peut présenter des observations à l'administration dans un délai d'un mois à compter de la date d'expédition du présent rapport de recherche internationale.

6. La figure **des dessins** à publier avec l'abrégé est la Figure n°



suggérée par le déposant.



parce que le déposant n'a pas suggéré de figure.



parce que cette figure caractérise mieux l'invention.



Aucune des figures n'est à publier.



A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE
CIB 7 C08G18/80 C09D175/04

Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB

B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE

Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement)
CIB 7 C08G C09D

Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche

Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si réalisable, termes de recherche utilisés)

C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie °	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
A	EP 0 600 314 A (BAYER AG) 8 juin 1994 (1994-06-08) revendications 1-3,6; exemples 6,7 ----	1,3,5-8, 12-19
A	EP 0 682 051 A (BAYER AG) 15 novembre 1995 (1995-11-15) revendications 1-3; exemples ----	1,3,5-8, 12-19
A	WO 97 24386 A (RHONE-POULENC CHIMIE) 10 juillet 1997 (1997-07-10) page 12, ligne 21 - ligne 24; revendications 7-12,15,16; exemples 4,5 ----	1,9,10, 12-19
A	US 5 280 100 A (L.D.VENHAM) 18 janvier 1994 (1994-01-18) revendication 1; exemples 10,11 ----- -/--	1,9,10, 12-19



Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents



Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe

° Catégories spéciales de documents cités:

"A" document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent

"E" document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date

"L" document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée)

"O" document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens

"P" document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée

"T" document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention

"X" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément

"Y" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier

"&" document qui fait partie de la même famille de brevets

Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée

20 octobre 1999

Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale

27/10/1999

Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale

Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Fonctionnaire autorisé

Angiolini, D

C.(suite) DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
A	US 4 096 291 A (W. DUNWALD ET AL.) 20 juin 1978 (1978-06-20) colonne 9, ligne 61 - ligne 68; revendication 11; exemple 15 -----	1,4,5, 12-14, 16,19

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

FR 99/01805

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 600314	A	08-06-1994	DE 4240480 A	25-08-1994
			AT 143393 T	15-10-1996
			BR 9304906 A	26-07-1994
			CA 2110235 A	03-06-1994
			CZ 9302620 A	15-06-1994
			DE 59303960 D	31-10-1996
			ES 2092207 T	16-11-1996
			FI 935357 A	03-06-1994
			JP 6211771 A	02-08-1994
			MX 9307189 A	31-08-1994
			PL 301254 A	13-06-1994
			US 5350825 A	27-09-1994
EP 682051	A	15-11-1995	DE 4416750 A	16-11-1995
			CA 2148987 A	14-11-1995
			CZ 9501237 A	15-11-1995
			FI 952289 A	14-11-1995
			JP 7304843 A	21-11-1995
			US 5596064 A	21-01-1997
WO 9724386	A	10-07-1997	FR 2743071 A	04-07-1997
			AU 1380997 A	28-07-1997
			CA 2241241 A	10-07-1997
			EP 0869982 A	14-10-1998
			ZA 9610917 A	30-06-1998
US 5280100	A	18-01-1994	CA 2090909 A	30-10-1993
US 4096291	A	20-06-1978	DE 2404740 A	14-08-1975
			AT 341056 B	25-01-1978
			AT 69875 A	15-05-1977
			BE 824910 A	29-07-1975
			CH 614459 A	30-11-1979
			DK 34475 A	29-09-1975
			ES 434316 A	01-04-1977
			FR 2259886 A	29-08-1975
			GB 1485190 A	08-09-1977
			IT 1029404 B	10-03-1979
			JP 50117822 A	16-09-1975
			LU 71769 A	09-12-1975
			NL 7501052 A	05-08-1975
			SE 399276 B	06-02-1978
			SE 7501029 A	04-08-1975

TRAITE DE COOPERATION EN MATIERE DE BREVETS

Expéditeur: L'ADMINISTRATION CHARGÉE DE
L'EXAMEN PRELIMINAIRE INTERNATIONAL

Destinataire:

HIRSCH, Denise
CABINET LAVOIX
2, place d'Estienne d'Orves
75441 Paris Cedex 09
FRANCE

REÇU

13 NOV. 2000

Cabinet LAVOIX

PCT

NOTIFICATION DE TRANSMISSION DU
RAPPORT D'EXAMEN PRELIMINAIRE
INTERNATIONAL

(règle 71.1 du PCT)

9.1.01
DI

Date d'expédition

(jour/mois/année) 09.11.2000

Référence du dossier du déposant ou du mandataire
BET 99/0654

NOTIFICATION IMPORTANTE

Demande internationale No.
PCT/FR99/01805

Date du dépôt international (jour/mois/année)
22/07/1999

Date de priorité (jour/mois/année)
29/07/1998

Déposant
RHODIA CHIMIE et al.

9809718

1. Il est notifié au déposant que l'administration chargée de l'examen préliminaire international a établi le rapport d'examen préliminaire international pour la demande internationale et le lui transmet ci-joint, accompagné, le cas échéant, de ces annexes.
2. Une copie du présent rapport et, le cas échéant, de ses annexes est transmise au Bureau international pour communication à tous les offices élus.
3. Si tel ou tel office élu l'exige, le Bureau international établira une traduction en langue anglaise du rapport (à l'exclusion des annexes de celui-ci) et la transmettra aux offices intéressés.

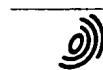
4. RAPPEL

Pour aborder la phase nationale auprès de chaque office élu, le déposant doit accomplir certains actes (dépôt de traduction et paiement des taxes nationales) dans le délai de 30 mois à compter de la date de priorité (ou plus tard pour ce qui concerne certains offices) (article 39.1) (voir aussi le rappel envoyé par le Bureau international dans le formulaire PCT/IB/301).

Lorsqu'une traduction de la demande internationale doit être remise à un office élu, elle doit comporter la traduction de toute annexe du rapport d'examen préliminaire international. Il appartient au déposant d'établir la traduction en question et de la remettre directement à chaque office élu intéressé.

Pour plus de précisions en ce qui concerne les délais applicables et les exigences des offices élus, voir le Volume II du Guide du déposant du PCT.

Nom et adresse postale de l'administration chargée de l'examen préliminaire international



Office européen des brevets
D-80298 Munich
Tél. +49 89 2399 - 0 Tx: 523656 epmu d
Fax: +49 89 2399 - 4465

Fonctionnaire autorisé

Aperribay, I

Tél. +49 89 2399-8154



TRAITE DE COOPERATION EN MATIERE DE BREVETS

PCT

RAPPORT D'EXAMEN PRELIMINAIRE INTERNATIONAL

(article 36 et règle 70 du PCT)



Référence du dossier du déposant ou du mandataire BET 99/0654	POUR SUITE A DONNER voir la notification de transmission du rapport d'examen préliminaire international (formulaire PCT/IPEA/416)	
Demande internationale n° PCT/FR99/01805	Date du dépôt international (jour/mois/année) 22/07/1999	Date de priorité (jour/mois/année) 29/07/1998
Classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois classification nationale et CIB C08G18/80		
Déposant RHODIA CHIMIE et al.		

- Le présent rapport d'examen préliminaire international, établi par l'administration chargée de l'examen préliminaire international, est transmis au déposant conformément à l'article 36.
- Ce RAPPORT comprend 8 feuilles, y compris la présente feuille de couverture.
 - ☒ Il est accompagné d'ANNEXES, c'est-à-dire de feuilles de la description, des revendications ou des dessins qui ont été modifiées et qui servent de base au présent rapport ou de feuilles contenant des rectifications faites auprès de l'administration chargée de l'examen préliminaire international (voir la règle 70.16 et l'instruction 607 des Instructions administratives du PCT).

Ces annexes comprennent 1 feuilles.

3. Le présent rapport contient des indications relatives aux points suivants:

- I ☒ Base du rapport
- II ☐ Priorité
- III ☐ Absence de formulation d'opinion quant à la nouveauté, l'activité inventive et la possibilité d'application industrielle
- IV ☐ Absence d'unité de l'invention
- V ☒ Déclaration motivée selon l'article 35(2) quant à la nouveauté, l'activité inventive et la possibilité d'application industrielle; citations et explications à l'appui de cette déclaration
- VI ☐ Certains documents cités
- VII ☒ Irrégularités dans la demande internationale
- VIII ☒ Observations relatives à la demande internationale

Date de présentation de la demande d'examen préliminaire internationale 17/02/2000	Date d'achèvement du présent rapport 09.11.2000
Nom et adresse postale de l'administration chargée de l'examen préliminaire international:  Office européen des brevets D-80298 Munich Tél. +49 89 2399 - 0 Tx: 523656 epmu d Fax: +49 89 2399 - 4465	Fonctionnaire autorisé Lartigue, M-L N° de téléphone +49 89 2399 8230 

**RAPPORT D'EXAMEN
PRELIMINAIRE INTERNATIONAL**

Demande internationale n° PCT/FR99/01805

I. Base du rapport

1. Ce rapport a été rédigé sur la base des éléments ci-après (les feuilles de remplacement qui ont été remises à l'office récepteur en réponse à une invitation faite conformément à l'article 14 sont considérées, dans le présent rapport, comme "initialement déposées" et ne sont pas jointes en annexe au rapport puisqu'elles ne contiennent pas de modifications.) :

Description, pages:

1-23 version initiale

Revendications, N°:

2-16 version initiale

1 reçue(s) le 04/08/2000 avec la lettre du 04/08/2000

2. Les modifications ont entraîné l'annulation :

- ☐ de la description, pages :
☒ des revendications, n°s : 17, 18, 19
☐ des dessins, feuilles :

3. ☐ Le présent rapport a été formulé abstraction faite (de certaines) des modifications, qui ont été considérées comme allant au-delà de l'exposé de l'invention tel qu'il a été déposé, comme il est indiqué ci-après (règle 70.2(c)) :

4. Observations complémentaires, le cas échéant :

V. Déclaration motivée selon l'article 35(2) quant à la nouveauté, l'activité inventive et la possibilité d'application industrielle; citations et explications à l'appui de cette déclaration

1. Déclaration

Nouveauté	Oui : Revendications 1-16
	Non : Revendications
Activité inventive	Oui : Revendications
	Non : Revendications 1-16
Possibilité d'application industrielle	Oui : Revendications 1-16
	Non : Revendications

2. Citations et explications

voir feuille séparée

VII. Irrégularités dans la demande internationale

Les irrégularités suivantes, concernant la forme ou le contenu de la demande internationale, ont été constatées :

voir feuille séparée

VIII. Observations relatives à la demande internationale

Les observations suivantes sont faites au sujet de la clarté des revendications, de la description et des dessins et de la question de savoir si les revendications se fondent entièrement sur la description :

voir feuille séparée

Concernant le point V

Déclaration motivée selon la règle 66.2(a)(ii) quant à la nouveauté et l'activité inventive; citations et explications à l'appui de cette déclaration

Il est fait référence aux documents suivants:

D1: EP 0 600 314 A

D2: EP 0 682 051 A

D3: EP 0 403 044 A

D4: US 4 096 291 A

1. NOUVEAUTE (Art. 33(2) PCT): l'objet des revendications 1 à 16 est nouveau.

1.1. Le document D1 décrit des compositions de polyisocyanates au moins partiellement masqués, caractérisées en ce que les polyisocyanates sont masqués par au moins deux agents de masquage différents (cf D1, revendication 1), l'un ayant réagi avec la fonction isocyanate par l'intermédiaire d'un groupement OH et l'autre par l'intermédiaire d'un groupement NH (Cf D1, exemple 4). Les effets techniques obtenus sont les suivants: stabilité d'au moins six mois des compositions de polyisocyanates selon D1 (cf D1, exemples 3 à 8), températures de dissociation des agents de masquage peu élevées (cf D1, description, page 4, lignes 33 à 43), aucun problème de solubilité des polyisocyanates masqués dans les conditions requises pour leur utilisation (cf D1, page 4, ligne 35 et exemples 3 à 8). D1 est considéré comme étant l'état de la technique le plus proche de l'objet de la revendication 1.

Le document D2 décrit également des compositions de polyisocyanates au moins partiellement masqués, caractérisées en ce que les polyisocyanates sont masqués par au moins deux agents de masquage différents (cf D2, revendication 1).

Le document D3 décrit des compositions de polyisocyanates masqués, caractérisées en ce que les polyisocyanates sont masqués par au moins deux agents de masquage différents dont les températures de "démasquage" présentent une différence d'au moins 40°C (cf D3, revendications 1 et 4).

Le document D4 décrit des compositions de polyisocyanates bloqués par des

molécules d'alcool pouvant être différentes l'une de l'autre pour une même molécule de polyisocyanate (cf D4, colonne 11, exemple 3, lignes 40 à 43).

L'objet de la présente revendication 1 diffère de chacun des documents cités ci-dessus en ce que les agents de masquage sont choisis de telle sorte que le rapport D (pourcentage en équivalents d'agent masquant se débloquent en premier à 110°C / pourcentage en équivalents d'agent masquant se débloquent en dernier à 110°C) soit supérieur à 4/3. La présente revendication 1 est donc nouvelle.

1.2. Les revendications 2 à 13 dépendent de la revendication 1 et satisfont donc également, en tant que telles, aux conditions requises par le PCT en ce qui concerne la nouveauté.

1.3. L'objet des présentes revendications 14 et 16 est nouveau car il met en jeu la composition de polyisocyanates masqués de la revendication 1.

Aucun des documents cités ci-dessus ne divulgue un procédé de préparation de polyisocyanates masqués dans lequel les agents de masquage sont choisis de telle sorte que dans le test à l'octanol à 110°C, le rapport D soit supérieur à une valeur donnée. L'objet de la présente revendication 15 est donc nouveau également.

2. ACTIVITE INVENTIVE (Art. 33(3) PCT): l'objet des revendications 1 à 16 n'implique pas d'activité inventive.

2.1. Le problème que se propose de résoudre la présente invention peut être considéré comme étant de fournir de nouveaux polyisocyanates masqués ayant une température de dissociation relativement basse et qui soient solubles dans les solvants usuels utilisés pour ce type d'application.

Tous les objectifs de la présente demande sont atteints dans le document D1 (Cf premier paragraphe du point V-1.1. du présent rapport) par les mêmes moyens techniques que ceux revendiqués dans la présente revendication 1, à savoir l'utilisation de plusieurs agents de masquage différents pour un même polyisocyanate. Le domaine de valeurs du rapport D revendiqué (supérieur à 4/3) ne semble correspondre à aucun effet technique particulier. De plus, si le rapport D pour les polyisocyanates bloqués de D1 était établi, il se situerait probablement dans le domaine de valeurs revendiqué dans la présente revendication 1.

La demanderesse, dans sa lettre datée du 4 août 2000 (voir le paragraphe II-Activité inventive), précise que le problème technique consiste également à fournir une composition de polyisocyanates masqués destinée à former un revêtement par réaction avec un polyol. Dans la même lettre, la Demanderesse affirme (Cf, les deux premières lignes du paragraphe II-Activité inventive) qu'"Aucun des documents cités n'a pour objectif de résoudre le problème principal à la base de la présente invention".

Cependant, D1 se propose de résoudre le même problème technique que la présente demande: à la page 3, lignes 12 à 14 de D1, il est mentionné que l'objet de l'invention est également l'utilisation des polyisocyanates masqués comme agent de réticulation de composés organiques polyhydroxylés dans le domaine des laques ou vernis (revêtements).

La solution proposée dans la revendication 1 de la présente demande n'est donc pas considérée comme impliquant une activité inventive.

2.2. Les présentes revendications 2-7 ne sont pas considérées comme impliquant une activité inventive pour les raisons suivantes associées à celles invoquées pour le manque d'activité inventive de la revendication 1:

- les compositions de polyisocyanates citées en exemple dans D1 sont toutes préparées avec une quantité d'agents de masquage telle que le rapport des groupes masquants est compris entre 10/90 et 90/10;
- les compositions de polyisocyanates présentées dans D1 et D2 sont préparées à partir d'agents de masquage dont l'un au moins est un composé hétérocyclique azoté comme le triazole ou le pyrazole (Cf D1, revendication 1 et D2, revendication 1);
- dans les compositions de polyisocyanates de D2, une oxime peut être utilisée comme troisième agent de masquage (Cf D2, page 3, lignes 19-25).

Par ailleurs, les caractéristiques techniques des présentes revendications 8 à 13 sont seulement quelques-unes des possibilités que la personne du métier pourrait choisir, selon le cas d'espèce, parmi plusieurs possibilités évidentes, pour résoudre le problème posé sans qu'une activité inventive soit impliquée.

2.3. La composition d'isocyanates masqués selon la présente revendication 1 n'est pas inventive (Cf **point V, 2.1.**). Par conséquent, l'objet de la présente revendication 14

consistant à utiliser ladite composition n'implique pas d'activité inventive.

- 2.4. Les revendications 15 et 16 ne sont pas considérées non plus comme impliquant une activité inventive (Art. 33(3) PCT) car leurs caractéristiques techniques, autres que la composition de polyisocyanates masqués, sont déjà employées dans le même but dans les documents de l'état de la technique. En effet, la réaction successive des polyisocyanates avec les agents de masquage, revendiquée dans la revendication 15, est divulguée dans tous les documents de l'état de la technique cités (voir par exemple D1, exemples 3 à 8). Il en est de même des deux étapes du procédé revendiqué dans la revendication 16 (voir par exemple D3, page 2, lignes 53 à 55 et page 3, lignes 1 à 6).

Concernant le point VII

Irrégularités dans la demande internationale

1. Les expressions telles que "avantageusement", "de préférence", "plus préférentiellement" et "notamment" utilisées dans les revendications 1-2, 9, 12 et 14 n'ont aucun effet limitatif sur la portée de ces revendications (Cf les Directives du PCT, III-4.6.).
2. Les termes "Solvesso 100" (page 20, ligne 10) et "G-Cure 105 P 70" (page 22, ligne 11) utilisés dans la description, semblent constituer des marques commerciales déposées mais ne sont pas identifiés en tant que tels (Cf les Directives du PCT, II-4.16.).
3. La signification des abréviations "MEKO" (page 17, exemple 1), "EPP" et "RDPE" (page 22, exemple 9, ligne 13) ainsi que de "la dureté Perzoz" et la "résistance à la MEK" ne figurent nulle part dans la présente demande (Cf les Directives du PCT, II-4.16.).
4. Il semble que le morceau de phrase "**composés masqués mixtes dont l'un des agents masquants est le triazole (l'un"** dans la description page 9, dernière ligne et page 10, première ligne, ait été imprimé deux fois par erreur.

Concernant le point VIII

Observations relatives à la demande internationale

1. D'après le contenu de la description, le terme "isocyanates" utilisé dans les revendications 1 à 6 n'est pas assez précis et laisse un doute quant à la signification de la caractéristique technique à laquelle il se réfère. L'objet des dites revendications n'est donc pas clairement défini (Art. 6 PCT). Il semble que le terme approprié soit "polyisocyanates organiques".
2. L'emploi de l'adjectif "masquées" au féminin pluriel à la première ligne de la présente revendication 1 conduit à un manque de clarté de cette dernière (Art. 6 PCT) car le lecteur ne sait pas si "masquées" se réfère à la composition ou aux isocyanates. D'après l'ensemble de la demande ce sont les isocyanates qui sont masqués et non la composition. La revendication 1 devrait donc être rédigée de la façon suivante: "Composition de polyisocyanates organiques au moins partiellement masqués, caractérisée par le fait qu'ils sont masqués par au moins....".
3. L'emploi du mot "environ" associé à un domaine de valeurs dans la présente revendication 9 empêche de déterminer sans ambiguïté l'objet de la revendication (Cf les Directives du PCT, III-4.5.a).
4. Les valeurs de fonctionnalité revendiquées dans les revendications 9 et 11 ne correspondent pas toutes à celles divulguées dans la présente description page 13, lignes 10 à 12. Ce défaut de concordance entre description et revendications conduit à un manque de clarté de ces dernières (Art. 6 PCT).
5. La revendication 8 ne se fonde pas sur la description, comme l'exige l'article 6 PCT, vu que sa portée est plus vaste que celle qui est justifiée par la description. En effet, des cinq couples d'agents de masquage revendiqués, seuls les couples Hydroxypyridine/méthyle-amyle-cétoxime et diméthylpyrazole/hydroxypyridine sont cités dans la présente description (Cf page 6, ligne 31-32).

REVENDEICATIONS MODIFIEES

(en réponse à l'Opinion Ecrite)

1. Composition d'isocyanates au moins partiellement masquées, caractérisée par le fait qu'elle est masquée par au moins deux agents de masquage différents, l'un des agents de masquage réagissant avec la fonction isocyanate par l'intermédiaire d'un groupement OH et l'autre réagissant avec la fonction isocyanate par l'intermédiaire d'un groupement NH ou les deux agents de masquage réagissant avec la fonction isocyanate par l'intermédiaire d'un groupement OH, les deux agents de masquage ayant une température de déblocage comprise entre 80 et 200°C dans le test à l'octanol et étant choisis de manière que dans le test à l'octanol à 110°C, le rapport

pourcentage en équivalents d'agent masquant se débloquent en premier à 110°C

D. _____

pourcentage en équivalents d'agent masquant se débloquent en dernier à 110°C

soit supérieur à 4/3, avantageusement supérieur à 1,5, de préférence supérieur à 2, sous réserve que lorsqu'un agent de masquage comporte une fonction phénol comme fonction masquante, il ne comporte pas de fonction COOH, que lorsque la composition polyisocyanate comprend plus de deux groupes masquants, et l'un des agents représente un hétérocycle azoté à cinq chaînons, la composition comprend plus de 30 % équivalents d'agents bloquants réagissant avec la fonction isocyanate par l'intermédiaire de la fonction OH.

2. Composition d'isocyanates selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée par le fait que le rapport des groupes masquants est compris entre 10/90 et 90/10, avantageusement 20/80 et 80/20.

Translation

PATENT COOPERATION TREATY

PCT

INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

(PCT Article 36 and Rule 70)

Applicant's or agent's file reference BET 99/0654	FOR FURTHER ACTION See Notification of Transmittal of International Preliminary Examination Report (Form PCT/IPEA/416)	
International application No. PCT/FR99/01805	International filing date (day/month/year) 22 July 1999 (22.07.99)	Priority date (day/month/year) 29 July 1998 (29.07.98)
International Patent Classification (IPC) or national classification and IPC C08G 18/80		
Applicant RHODIA CHIMIE		

<p>1. This international preliminary examination report has been prepared by this International Preliminary Examining Authority and is transmitted to the applicant according to Article 36.</p> <p>2. This REPORT consists of a total of <u>8</u> sheets, including this cover sheet.</p> <p><input checked="" type="checkbox"/> This report is also accompanied by ANNEXES, i.e., sheets of the description, claims and/or drawings which have been amended and are the basis for this report and/or sheets containing rectifications made before this Authority (see Rule 70.16 and Section 607 of the Administrative Instructions under the PCT).</p> <p>These annexes consist of a total of <u>1</u> sheets.</p>	
<p>3. This report contains indications relating to the following items:</p> <p>I <input checked="" type="checkbox"/> Basis of the report</p> <p>II <input type="checkbox"/> Priority</p> <p>III <input type="checkbox"/> Non-establishment of opinion with regard to novelty, inventive step and industrial applicability</p> <p>IV <input type="checkbox"/> Lack of unity of invention</p> <p>V <input checked="" type="checkbox"/> Reasoned statement under Article 35(2) with regard to novelty, inventive step or industrial applicability; citations and explanations supporting such statement</p> <p>VI <input type="checkbox"/> Certain documents cited</p> <p>VII <input checked="" type="checkbox"/> Certain defects in the international application</p> <p>VIII <input checked="" type="checkbox"/> Certain observations on the international application</p>	

RECEIVED
MAY 16 2001
TECHNOLOGY CENTER 1700

Date of submission of the demand 17 February 2000 (17.02.00)	Date of completion of this report 09 November 2000 (09.11.2000)
Name and mailing address of the IPEA/EP	Authorized officer
Facsimile No.	Telephone No.

INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

International application No.

PCT/FR99/01805

I. Basis of the report

1. This report has been drawn on the basis of *(Replacement sheets which have been furnished to the receiving Office in response to an invitation under Article 14 are referred to in this report as "originally filed" and are not annexed to the report since they do not contain amendments.)*:

☐ the international application as originally filed.

☒ the description, pages 1-23, as originally filed,
pages _____, filed with the demand,
pages _____, filed with the letter of _____,
pages _____, filed with the letter of _____.

☒ the claims, Nos. 2-16, as originally filed,
Nos. _____, as amended under Article 19,
Nos. _____, filed with the demand,
Nos. 1, filed with the letter of 04 August 2000 (04.08.2000),
Nos. _____, filed with the letter of _____.

☐ the drawings, sheets/fig _____, as originally filed,
sheets/fig _____, filed with the demand,
sheets/fig _____, filed with the letter of _____,
sheets/fig _____, filed with the letter of _____.

2. The amendments have resulted in the cancellation of:

☐ the description, pages _____

☒ the claims, Nos. 17, 18, 19

☐ the drawings, sheets/fig _____

3. ☐ This report has been established as if (some of) the amendments had not been made, since they have been considered to go beyond the disclosure as filed, as indicated in the Supplemental Box (Rule 70.2(c)).

4. Additional observations, if necessary:

V. Reasoned statement under Article 35(2) with regard to novelty, inventive step or industrial applicability; citations and explanations supporting such statement**1. Statement**

Novelty (N)	Claims	1-16	YES
	Claims		NO
Inventive step (IS)	Claims		YES
	Claims	1-16	NO
Industrial applicability (IA)	Claims	1-16	YES
	Claims		NO

2. Citations and explanations

The following documents are referred to:

D1: EP-A-0 600 314
D2: EP-A-0 682 051
D3: EP-A-0 403 044
D4: US-A-4 096 291.

1. NOVELTY (PCT Article 33(2)): the subject matter of Claims 1-16 is novel.

1.1. D1 describes compositions containing at least partially blocked polyisocyanates, characterised in that the polyisocyanates are blocked by at least two different blocking agents (see D1, Claim 1), one of which has reacted with the isocyanate function by means of an OH grouping, the other by means of an NH grouping (see D1, example 4). The resulting technical effects are as follows: the polyisocyanate compositions of D1 have a storage life of at least six months (see D1, Examples 3-8), low decomposition temperatures for the blocking agents and no solubility problem for the blocked polyisocyanates under the conditions required for their use (see D1, page 4, line 35, and Examples 3-8). D1 is considered

to represent the closest prior art to the subject matter of Claim 1.

D2 also describes compositions containing at least partially blocked polyisocyanates, characterised in that the polyisocyanates are blocked by at least two different blocking agents (see D2, Claim 1).

D3 describes blocked polyisocyanate compositions characterised in that the polyisocyanates are blocked by at least two different blocking agents having a difference of at least 40°C between their respective "unblocking" temperatures (see D3, Claims 1 and 4).

D4 describes compositions containing polyisocyanates blocked by alcohol molecules which may differ from each other for the same polyisocyanate molecule (see D4, column 11, Example 3, lines 40-43).

The subject matter of the present Claim 1 differs from each of the above-mentioned documents in that the blocking agents are chosen in such a way that the ratio D (percentage of blocking agent equivalents unblocking first at 110°C / percentage of blocking agent equivalents unblocking last at 110°C) is greater than 4/3. The present Claim 1 is therefore novel.

- 1.2. Claims 2-13 are dependent on Claim 1 and as such they likewise satisfy the PCT requirement of novelty.
- 1.3. The subject matter of the present Claims 14 and 16 is novel because it involves the blocked polyisocyanate composition defined in Claim 1.

None of the documents cited above discloses a method for producing blocked polyisocyanates in which the blocking agents are chosen in such a way that in the octanol test at 110°C, the ratio D is greater than a given value. Consequently, the subject matter of the present Claim 15 is likewise novel.

2. INVENTIVE STEP (PCT Article 33(3)): the subject matter of Claims 1-16 does not involve an inventive step.

2.1. The technical problem addressed by the present invention can be considered to be that of providing new blocked polyisocyanates with a relatively low decomposition temperature which are soluble in the solvents conventionally used for this type of application.

All of the objectives of the present application are achieved in D1 (see Box V (above), section 1.1., first paragraph) by the same technical means as those which are claimed in the present Claim 1, namely the use of several different blocking agents for one same polyisocyanate. The range of values for the claimed ratio D (greater than 4/3) does not appear to be associated with any particular technical effect. Moreover, if the ratio D were calculated for the blocked polyisocyanates described in D1, it would probably lie within the range of values defined in the present Claim 1.

In their letter of 4 August 2000 (see paragraph II - Inventive Step), the applicants point out that the technical problem also involves providing a composition containing blocked polyisocyanates that

is intended for producing a coating by reacting it with a polyol. In that same letter (see first two lines of paragraph II - Inventive Step), the applicants state that "None of the cited documents aims to solve the main technical problem addressed by the present invention".

However, D1 addresses the same technical problem as the present invention: D1 indicates, on page 3, lines 12-14, that the use of the blocked polyisocyanates as a cross-linking agent for organic polyhydroxyl compounds in the field of paints and varnishes (coatings) is also an object of the invention.

Consequently, the solution put forward in Claim 1 of the present application is not considered to involve an inventive step.

2.2. The present Claims 2-7 are not considered to involve an inventive step for the following reasons, which apply in addition to those raised to establish the lack of an inventive step for Claim 1:

- the polyisocyanate compositions cited as examples in D1 are all prepared using a quantity of blocking agents which is such that the ratio of blocking groups lies between 10/90 and 90/10;
- the polyisocyanate compositions presented in D1 and D2 are prepared using blocking agents of which at least one is a heterocyclic nitrogenous compound such as triazole or pyrazole (see D1, Claim 1, and D2, Claim 1);
- in the polyisocyanate compositions described in D2, an oxime can be used as a third blocking agent (see D2, page 3, lines 19-25).

Furthermore, the technical features of the present Claims 8-13 merely represent obvious possibilities from which a person skilled in the art would choose, according to the circumstances, to solve the technical problem in question, without exercising inventive skill.

2.3. The blocked isocyanate composition defined in the present Claim 1 is not inventive (see **Box V, section 2.1**, above). Consequently, the subject matter of the present Claim 14, which concerns the use of that composition, involves no inventive step.

2.4. Claims 15 and 16 are likewise considered to involve no inventive step (PCT Article 33(3)), because their technical features, apart from the blocked polyisocyanate composition, are already used for the same purpose in the prior art documents. Indeed, the successive reaction of the polyisocyanates with the blocking agents, as described in Claim 15, is disclosed in all of the cited prior art documents (see, for example, D1, Examples 3-8). The same applies to the two stages of the method defined in Claim 16 (see, for example, D3, page 2, lines 53-55; and page 3, lines 1-6).

VII. Certain defects in the international application

The following defects in the form or contents of the international application have been noted:

1. Expressions such as "advantageously", "preferably", "more preferably" and "particularly", as used in Claims 1-2, 9, 12 and 14, have no delimiting effect on the scope of those claims (see PCT Guidelines, Chapter III-4.6).
2. The terms "Solvesso 100" (page 20, line 10) and "G-Cure 105 P 70" (page 22, line 11), which are used in the description, appear to be registered trade marks but are not acknowledged as such (see PCT Guidelines, Chapter II-4.16).
3. The abbreviations "MEKO" (page 17, Example 1), "EPP" and "RDPE" (page 22, Example 9, line 13), and the expressions "Perzoz hardness" and "MEK resistance" are not defined anywhere in the present application (see PCT Guidelines, Chapter II-4.16).
4. In the description on page 9, last line, to page 10, first line, the phrase **"various blocked compounds in which one of the blocking agents is triazole (one"** appears to have been printed twice by mistake.

VIII. Certain observations on the international application

The following observations on the clarity of the claims, description, and drawings or on the question whether the claims are fully supported by the description, are made:

1. In the description, the definition of the term "isocyanates", as used in Claims 1-6, is not sufficiently precise and leaves doubt as to the meaning of the technical feature to which it refers. Consequently, the subject matter of those claims is not clearly defined (PCT Article 6). It would appear that "organic polyisocyanates" is the appropriate term.
2. The use of the adjective "blocked" in the feminine plural form in the first line of Claim 1 renders that claim unclear (PCT Article 6), because the reader does not know whether the word "blocked" refers to the composition or to the isocyanates. It is evident from the application as a whole that the isocyanates, and not the composition, are blocked. Claim 1 should therefore be drafted as follows: "composition containing at least partially blocked organic polyisocyanates, characterised in that **they are blocked** by at least...".
3. The use of the word "approximately" in connection with a range of values in the present Claim 9 makes it impossible to determine without ambiguity the scope of the claim (see PCT Guidelines, Chapter III-4.5a).
4. Not all of the functionality values claimed in Claims 9 and 11 correspond to the values disclosed in the present description on page 13, lines 10-12. This lack of consistency between the description and

VIII. Certain observations on the international application

the claims renders the latter unclear (PCT Article 6).

5. Contrary to the requirements of PCT Article 6, Claim 8 is not supported by the description, because its scope is far greater than that which is covered by the description. Indeed, of the five claimed pairs of blocking agents, only the hydroxypyridine / methylamyl ketoxime and dimethylpyrazole / hydroxypyridine pairs are cited in the present description (see page 6, lines 31-32).

TRAITE COOPERATION EN MATIERE DE BREVETS

PCT

Expéditeur : le BUREAU INTERNATIONAL

NOTIFICATION RELATIVE
A LA PRESENTATION OU A LA TRANSMISSION
DU DOCUMENT DE PRIORITE

(instruction administrative 411 du PCT)

Destinataire:

OBOLENSKY, Michel
Cabinet Lavoix
2, place d'Estienne d'Orves
F-75441 Paris Cedex 09
FRANCE

Date d'expédition (jour/mois/année) 16 août 1999 (16.08.99)	NOTIFICATION IMPORTANTE
Référence du dossier du déposant ou du mandataire BET 99/0654	
Demande internationale no PCT/FR99/01805	
Date de publication internationale (jour/mois/année) Pas encore publiée	
Date du dépôt international (jour/mois/année) 22 juillet 1999 (22.07.99)	
Date de priorité (jour/mois/année) 29 juillet 1998 (29.07.98)	
Déposant RHODIA CHIMIE etc	

1. La date de réception (sauf lorsque les lettres "NR" figurent dans la colonne de droite) par le Bureau international du ou des documents de priorité correspondant à la ou aux demandes énumérées ci-après est notifiée au déposant. Sauf indication contraire consistant en un astérisque figurant à côté d'une date de réception, ou les lettres "NR", dans la colonne de droite, le document de priorité en question a été présenté ou transmis au Bureau international d'une manière conforme à la règle 17.1.a) ou b).
2. Ce formulaire met à jour et remplace toute notification relative à la présentation ou à la transmission du document de priorité qui a été envoyée précédemment.
3. Un **astérisque(*)** figurant à côté d'une date de réception dans la colonne de droite signale un document de priorité présenté ou transmis au Bureau international mais de manière non conforme à la règle 17.1.a) ou b). Dans ce cas, **l'attention du déposant est appelée** sur la règle 17.1.c) qui stipule qu'aucun office désigné ne peut décider de ne pas tenir compte de la revendication de priorité avant d'avoir donné au déposant la possibilité de remettre le document de priorité dans un délai raisonnable en l'espèce.
4. Les **lettres "NR"** figurant dans la colonne de droite signalent un document de priorité que le Bureau international n'a pas reçu ou que le déposant n'a pas demandé à l'office récepteur de préparer et de transmettre au Bureau international, conformément à la règle 17.1.a) ou b), respectivement. Dans ce cas, **l'attention du déposant est appelée** sur la règle 17.1.c) qui stipule qu'aucun office désigné ne peut décider de ne pas tenir compte de la revendication de priorité avant d'avoir donné au déposant la possibilité de remettre le document de priorité dans un délai raisonnable en l'espèce.

<u>Date de priorité</u>	<u>Demande de priorité n°</u>	<u>Pays, office régional ou office récepteur selon le PCT</u>	<u>Date de réception du document de priorité</u>
29 juil 1998 (29.07.98)	98/09718	FR	09 août 1999 (09.08.99)

Bureau international de l'OMPI
34, chemin des Colombettes
1211 Genève 20, Suisse

no de télécopieur (41-22) 740.14.35

Fonctionnaire autorisé:

S. Baharlou

no de téléphone (41-22) 338.83.38



REVENDICATIONS MODIFIEES**(en réponse à l'Opinion Ecrite)**

1. Composition d'isocyanates au moins partiellement masquées, caractérisée par le fait qu'elle est masquée par au moins deux agents de masquage différents, l'un des agents de masquage réagissant avec la fonction isocyanate par l'intermédiaire d'un groupement OH et l'autre réagissant avec la fonction isocyanate par l'intermédiaire d'un groupement NH ou les deux agents de masquage réagissant avec la fonction isocyanate par l'intermédiaire d'un groupement OH, les deux agents de masquage ayant une température de déblocage comprise entre 80 et 200°C dans le test à l'octanol et étant choisis de manière que dans le test à l'octanol à 110°C, le rapport

pourcentage en équivalents d'agent masquant se débloquent en premier à 110°C

D = _____

pourcentage en équivalents d'agent masquant se débloquent en dernier à 110°C

soit supérieur à 4/3, avantageusement supérieur à 1,5, de préférence supérieur à 2, sous réserve que lorsqu'un agent de masquage comporte une fonction phénol comme fonction masquante, il ne comporte pas de fonction COOH, que lorsque la composition polyisocyanate comprend plus de deux groupes masquants, et l'un des agents représente un hétérocycle azoté à cinq chaînons, la composition comprend plus de 30 % équivalents d'agents bloquants réagissant avec la fonction isocyanate par l'intermédiaire de la fonction OH.

2. Composition d'isocyanates selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée par le fait que le rapport des groupes masquants est compris entre 10/90 et 90/10, avantageusement 20/80 et 80/20.

3. Composition d'isocyanates selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée par le fait que l'un des agents de masquage est un composé hétérocyclique (poly)azoté substitué ou non substitué.

4. Composition d'isocyanates selon la revendication 3, caractérisée en ce que le composé hétérocyclique (poly)azoté est choisi parmi le pyrazole, le triazole et la pyridine, substitués ou non substitués.

5. Composition d'isocyanates selon la revendication 7, caractérisée en ce que le composé hétérocyclique (poly)azoté est le triazole substitué ou non substitué.

6. Composition d'isocyanates selon l'une quelconque des revendications 1 à 5, caractérisée en ce que l'un des deux agents de masquage est une oxime.

7. Composition selon la revendication 6, caractérisée en ce que l'oxime est choisie parmi la méthyl-éthyl cétoxime, l'acétone-oxime, la méthyl amyl cétoxime, l'oxime du pyruvate de méthyle et l'oxime du pyruvate d'éthyle.

8. Composition selon la revendication 1, caractérisée en ce que les agents de masquage sont choisis parmi les couples :

- triazole/méthyl-éthyl-cétoxime,
- triazole/oxime de pyruvate d'éthyle,
- diméthylpyrazole/méthyl amyl cétoxime,
- hydroxypyridine/méthyl-amyl-cétoxime, et
- diméthylpyrazole/hydroxypyridine.

9. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, comportant un mélange de composés porteurs de fonction(s) isocyanate(s) masquée(s), caractérisée par le fait que ledit mélange

présente une fonctionnalité (nombre de fonctions isocyanates, masquées ou non, par molécule en contenant) moyenne supérieure à 2, avantageusement au moins égale à 2,1 et au plus égale à environ 5, avantageusement à 4.

10. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 9, caractérisée par le fait que ledit mélange présente une fonctionnalité (nombre de fonction isocyanate, masquée ou non, par molécule en contenant) moyenne au moins égale à 2,4.

11. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 10, caractérisée par le fait que ledit mélange présente une fonctionnalité (nombre de fonction isocyanate, masquée ou non, par molécule en contenant) moyenne au plus égale à 3,7.

12. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 11, dans laquelle le mélange des composés porteurs de fonctions isocyanates remplit au moins une, avantageusement au moins deux, de préférence au moins trois des conditions ci après :

- au moins un tiers, avantageusement deux tiers, de préférence quatre cinquième des fonctions NCO libres ou masquées sont reliées à un squelette hydrocarboné, par l'intermédiaire d'un carbone saturé (sp^3) ;

- au moins un tiers, avantageusement deux tiers, de préférence quatre cinquième desdits carbones saturés (sp^3) est porteur d'au moins un, avantageusement deux, hydrogène(s) ;

- lesdits carbones saturés (sp^3) sont au moins pour le tiers, avantageusement au moins pour la moitié, de préférence au moins pour les deux tiers, reliés audit squelette par un atome de carbone lui-même porteur d'au moins un hydrogène, avantageusement deux.

13. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 12, pour la réalisation d'un revêtement, caractérisé par le fait qu'elle comporte en outre pour addition successive ou simultanée un coréactif à hydrogène réactif.

14. Utilisation des compositions selon l'une quelconque des revendications 1 à 13, pour la préparation d'un revêtement, notamment une peinture.

15. Procédé de préparation d'une composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que l'on fait réagir une composition (poly)isocyanate successivement ou simultanément avec les agents de masquage tels que définis à l'une des revendications 1 à 8.

16. Procédé de préparation de polymères caractérisé par le fait qu'il comporte les étapes suivantes :

- mettre un polyisocyanate masqué telles que définis dans l'une quelconque des revendications 1 à 13 en présence d'un coréactif qui contient des dérivés présentant des hydrogènes réactifs ;

et

- chauffer le milieu réactionnel ainsi constitué à une température permettant la réticulation des composants.

CLAIMS

1. An at least partially blocked composition comprising isocyanates, characterized in that it is
5 blocked by at least two different blocking agents selected so that, in the octanol test at 110°C, the ratio

percentage in equivalents of blocking agent which deblocks first
at 110°C

D=

percentage in equivalents of blocking agent which deblocks last
at 110°C

- 10 is greater than $4/3$, advantageously greater than 1.5, preferably greater than 2, with the proviso that, when a blocking agent comprises a phenol functional group as blocking functional group, it does not comprise a COOH functional group.

- 15 2. Composition comprising isocyanates according to claim 1, characterized in that one of the blocking agents reacts with the isocyanate functional group via an OH group and the other reacts with the isocyanate functional group via an NH group.

- 20 3. Composition comprising isocyanates according to claim 1, characterized in that the two blocking agents react with the isocyanate functional group via the NH group.

4. Composition comprising isocyanates according to
25 claim 1, characterized in that the two blocking agents react with the isocyanate functional group via the OH group.

5. Composition comprising isocyanates according to any one of the preceding claims, characterized in that
30 the ratio of the blocking groups is between 10/90 and 90/10, advantageously 20/80 and 80/20.

6. Composition comprising isocyanates according to any one of the preceding claims, characterized in that

one of the blocking agents is a substituted or unsubstituted (poly)nitrogenous heterocyclic compound.

7. Composition comprising isocyanates according to claim 6, characterized in that the (poly)nitrogenous heterocyclic compound is selected from substituted or unsubstituted pyrazole, triazole and pyridine.

8. Composition comprising isocyanates according to claim 7, characterized in that the (poly)nitrogenous heterocyclic compound is substituted or unsubstituted triazole.

9. Composition comprising isocyanates according to any one of claims 1 to 5, characterized in that one of the two blocking agents is an oxime.

10. Composition according to claim 9, characterized in that the oxime is selected from methyl ethyl ketoxime, acetone oxime, methyl amyl ketoxime, the oxime of methyl pyruvate and the oxime of ethyl pyruvate.

11. Composition according to claim 1, characterized in that the blocking agents are selected from the pairs:

- triazole/methyl ethyl ketoxime,
- triazole/oxime of ethyl pyruvate,
- dimethylpyrazole/methyl amyl ketoxime,
- hydroxypyridine/methyl amyl ketoxime, and
- dimethylpyrazole/hydroxypyridine.

12. Composition according to any one of the preceding claims comprising a mixture of compounds carrying blocked isocyanate functional group(s), characterized in that said mixture exhibits a mean functionality (number of blocked or nonblocked isocyanate functional groups per molecule comprising them) of greater than 2, advantageously at least equal to 2.1, and at most equal to approximately 5, advantageously to 4.

13. Composition according to any one of claims 1 to 11, characterized in that said mixture exhibits a mean functionality (number of blocked or nonblocked

isocyanate functional group per molecule comprising them) at least equal to 2.4.

14. Composition according to any one of claims 1 to 11, characterized in that said mixture exhibits a mean
5 functionality (number of blocked or nonblocked isocyanate functional group per molecule comprising them) and at most equal to 3.7.

15. Composition according to any one of claims 1 to 14, in which the mixture of the compounds carrying
10 isocyanate functional groups fulfills at least one, advantageously at least two, preferably at least three, of the following conditions:

- at least one third, advantageously two thirds, preferably four fifth, of the free or blocked
15 NCO functional groups are connected to a hydrocarbonaceous backbone via a saturated (sp^3) carbon;

- at least one third, advantageously two thirds, preferably four fifth, of said saturated (sp^3)
20 carbons carry at least one, advantageously two, hydrogen(s);

- at least a third, advantageously at least a half, preferably at least two thirds, of said saturated (sp^3) carbons are connected to said backbone via a
25 carbon atom itself carrying at least one hydrogen, advantageously two.

16. Composition according to any one of claims 1 to 15 for the preparation of a coating, characterized in that it additionally comprises, for successive or
30 simultaneous addition, a coreactant comprising a reactive hydrogen.

17. Use of the compositions according to any one of claims 1 to 16 for the preparation of a coating, in particular a paint.

35 18. Process for the preparation of a composition according to any one of the preceding claims, characterized in that a (poly)isocyanate composition is reacted, successively or simultaneously, with the blocking agents as defined in one of claims 1 to 11.

19. Process for the preparation of polymers, characterized in that it comprises the following stages:

- 5 - bringing together a blocked polyisocyanate as defined in any one of claims 1 to 16 and a coreactant which comprises derivatives exhibiting reactive hydrogens;
- and
- 10 - heating the reaction mixture thus formed to a temperature which makes possible crosslinking of the components.

PCTORGANISATION MONDIALE DE LA PROPRIÉTÉ INTELLECTUELLE
Bureau international

DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITE DE COOPERATION EN MATIERE DE BREVETS (PCT)

(51) Classification internationale des brevets ⁷ : C08G 18/80, C09D 175/04	A1	(11) Numéro de publication internationale: WO 00/06627 (43) Date de publication internationale: 10 février 2000 (10.02.00)
---	-----------	--

(21) Numéro de la demande internationale: PCT/FR99/01805

(22) Date de dépôt international: 22 juillet 1999 (22.07.99)

(30) Données relatives à la priorité:
98/09718 29 juillet 1998 (29.07.98) FR(71) Déposant (pour tous les Etats désignés sauf US): RHO-
DIA CHIMIE [FR/FR]; 25, quai Paul Doumer, F-92408
Courbevoie Cedex (FR).

(72) Inventeurs; et

(75) Inventeurs/Déposants (US seulement): CHARRIERE,
Eugénie [FR/FR]; 52, rue d'Inkermann, F-69000 Lyon
(FR). BERNARD, Jean-Marie [FR/FR]; Route du Large,
Saint-Laurent d'Agnay, F-69440 Mornant (FR).(74) Mandataire: BOLENSKY, Michel; Cabinet Lavoix, 2, place
d'Estienne d'Orves, F-75441 Paris Cedex 09 (FR).(81) Etats désignés: AE, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR,
BY, CA, CH, CN, CU, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, GB, GD,
GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP,
KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MD, MG, MK,
MN, MW, MX, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG,
SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, UA, UG, US, UZ, VN, YU,
ZA, ZW, brevet ARIPO (GH, GM, KE, LS, MW, SD, SL,
SZ, UG, ZW), brevet eurasien (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD,
RU, TJ, TM), brevet européen (AT, BE, CH, CY, DE, DK,
ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE), brevet
OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GW, ML, MR,
NE, SN, TD, TG).

Publiée

Avec rapport de recherche internationale.

(54) Title: MIXED MASKED (POLY)ISOCYANATES

(54) Titre: (POLY)ISOCYANATES MASQUES MIXTES

(57) Abstract

The invention concerns a composition of at least partially masked isocyanates, characterised in that it is masked by at least two different masking agents, selected such that in the octanol test at 110 °C, the ratio: D = percentage in equivalents of masking agents unblocking first at 110 °C / percentage in equivalents of masking agents unblocking first at 110 °C, is greater than 4/3, advantageously greater than 1.5, preferably greater than 2, provided that when a masking agent comprises phenol function as masking function, it does not comprise a COOH function.

(57) Abrégé

Cette invention a pour objet une composition d'isocyanates au moins partiellement masqués, caractérisée par le fait qu'elle est masquée par au moins deux agents de masquage différents, choisis de manière que dans le test à l'octanol à 110 °C, le rapport: D = pourcentage en équivalents d'agent masquant se débloquent en premier à 110 °C / pourcentage en équivalents d'agent masquant se débloquent en dernier à 110 °C, soit supérieur à 4/3, avantageusement supérieur à 1,5, de préférence supérieur à 2, sous réserve que lorsqu'un agent de masquage comporte une fonction phénol comme fonction masquante, il ne comporte pas de fonction COOH.

UNIQUEMENT A TITRE D'INFORMATION

Codes utilisés pour identifier les Etats parties au PCT, sur les pages de couverture des brochures publiant des demandes internationales en vertu du PCT.

AL	Albanie	ES	Espagne	LS	Lesotho	SI	Slovénie
AM	Arménie	FI	Finlande	LT	Lituanie	SK	Slovaquie
AT	Autriche	FR	France	LU	Luxembourg	SN	Sénégal
AU	Australie	GA	Gabon	LV	Lettonie	SZ	Swaziland
AZ	Azerbaïdjan	GB	Royaume-Uni	MC	Monaco	TD	Tchad
BA	Bosnie-Herzégovine	GE	Géorgie	MD	République de Moldova	TG	Togo
BB	Barbade	GH	Ghana	MG	Madagascar	TJ	Tadjikistan
BE	Belgique	GN	Guinée	MK	Ex-République yougoslave de Macédoine	TM	Turkménistan
BF	Burkina Faso	GR	Grèce	ML	Mali	TR	Turquie
BG	Bulgarie	HU	Hongrie	MN	Mongolie	TT	Trinité-et-Tobago
BJ	Bénin	IE	Irlande	MR	Mauritanie	UA	Ukraine
BR	Brésil	IL	Israël	MW	Malawi	UG	Ouganda
BY	Bélarus	IS	Islande	MX	Mexique	US	Etats-Unis d'Amérique
CA	Canada	IT	Italie	NE	Niger	UZ	Ouzbékistan
CF	République centrafricaine	JP	Japon	NL	Pays-Bas	VN	Viet Nam
CG	Congo	KE	Kenya	NO	Norvège	YU	Yougoslavie
CH	Suisse	KG	Kirghizistan	NZ	Nouvelle-Zélande	ZW	Zimbabwe
CI	Côte d'Ivoire	KP	République populaire démocratique de Corée	PL	Pologne		
CM	Cameroun	KR	République de Corée	PT	Portugal		
CN	Chine	KZ	Kazakhstan	RO	Roumanie		
CU	Cuba	LC	Sainte-Lucie	RU	Fédération de Russie		
CZ	République tchèque	LI	Liechtenstein	SD	Soudan		
DE	Allemagne	LK	Sri Lanka	SE	Suède		
DK	Danemark	LR	Libéria	SG	Singapour		
EE	Estonie						

(Poly)isocyanates masqués mixtes

La présente invention se rapporte à des composés (poly)isocyanates masqués et leur utilisation pour la fabrication de revêtements.

Plus précisément, la présente invention concerne des (poly)isocyanates dont certains au moins des groupements fonctionnels isocyanates sont masqués, ou protégés, par au moins deux radicaux protecteurs thermo-labiles, radicaux qui sont parfois identifiés par le qualificatif de "masquant" ou "bloquant".

La présente invention a en particulier pour objet des composés moléculaires constituant une unité, qu'elle soit de nature mono-, oligo-, ou polymérique, porteuse de groupements isocyanates et susceptible de réagir avec des coréactifs appropriés, tels que les alcools, phénols, amines, aminophénols ou amino-alcools, avantageusement au moins partiellement bi- ou polyfonctionnels, qui peuvent être de nature mono-, oligo- ou poly-mériques.

La présente invention concerne également un procédé d'obtention de ces nouveaux polyisocyanates masqués.

Elle vise en outre l'utilisation des polyisocyanates masqués ci-dessus dans des compositions pour la préparation de polymères, notamment de polycondensats et de réticulats issus de la réaction desdits polyisocyanates protégés et de coréactifs nucléophiles. Cette préparation est celle qui est exploitée dans les applications industrielles, telles que les revêtements en tout genre et notamment ceux sur les textiles, sur les verres, sur les papiers, sur les métaux et sur les matériaux de construction, et les peintures.

L'utilité du masquage des fonctions isocyanates (masquage désigné parfois par blocage), voire sa nécessité, s'explique par une réactivité trop élevée à température ambiante de l'isocyanates vis à vis de certains coréactifs ou vis à vis d'un solvant réactif, ou d'une phase, en général continue, support dans le cas d'émulsions ou de suspensions, telle que l'eau. Cette réactivité élevée est souvent très gênante, notamment pour certaines applications des polyuréthanes, en particulier dans les peintures, car cela impose un conditionnement et parfois une manipulation séparés du comonomère isocyanate, d'où il découle une mise en oeuvre peu commode.

Ainsi, dans toutes les applications des polyuréthannes comme revêtements, il est du plus grand intérêt de disposer d'isocyanates masqués, dans lesquels la fonction isocyanate est rendue non réactive à température ambiante vis-à-vis de ses coréactifs, mais maintenue réactive à une
5 température plus élevée.

Ces unités isocyanates masquées sont avantageuses à plusieurs titres. En premier lieu, elles permettent de proposer, dans un seul et même conditionnement, des compositions (y compris émulsions et suspensions) pour l'obtention de revêtement dont le composant isocyanate est stable et peu
10 sensible à l'eau. Il s'ensuit qu'il n'est plus nécessaire d'utiliser des solvants anhydres onéreux, spécifiques des isocyanates et qu'il est possible de conserver longtemps, sans dégradation, les isocyanates masqués dans des conditions où ceux qui sont libres se dégraderaient.

La mise en oeuvre de polyisocyanates masqués permet également de réduire, voire d'éliminer, l'éventuel risque toxique associé à la
15 présence d'isocyanates libres et instables.

L'amélioration de cette technique de masquage des groupements fonctionnels isocyanates sur des unités mono-, oligo- ou polymères réactives, passe par l'optimisation, en général un abaissement, de la température de
20 réaction, c'est-à-dire celle à laquelle la déprotection s'effectue, conduisant ainsi à la polymérisation et/ou la réticulation visées.

Plus spécifiquement, la température de démasquage doit être suffisamment haute pour qu'il n'y ait pas de risque de réaction pendant la période de stockage et cette température de réaction doit être suffisamment
25 basse pour qu'il soit aisé de réaliser la polycondensation lorsque cela est désiré.

En général, la température de "libération" des isocyanates, notamment aliphatiques (c'est-à-dire que le carbone porteur de l'azote est d'hybridation sp^3) est trop élevée. Ce qui implique que l'on recherche un
30 abaissement de cette température de libération.

Un tel abaissement se traduit par des gains économiques non négligeables en énergie et en durée de procédé.

A titre incident, il convient de signaler que les groupes masquants utilisés dans le cas des isocyanates aromatiques ne sont en général pas directement transposables pour les isocyanates aliphatiques, la température de "libération" pour un même groupe masquant étant de plusieurs dizaines de
5 degrés centigrades supérieure à celle des isocyanates aromatiques.

De nombreux radicaux masquants ont déjà été utilisés. Parmi ceux-ci, on peut citer, entre autres, les triazoles, les imidazolines, les lactames, des composés hydroxyazotés, des bisulfites de sodium, des dimères d'isocyanate, des phénols, des esters d'acide acétoacétique et des alcools. Un
10 des groupes les plus utilisés est le groupe des dialcoylcétooximes qui présente toutefois l'inconvénient majeur de présenter une température de libération trop élevée pour beaucoup d'applications.

Parmi ces agents masquants, on ne considère comme de vrais agents masquants que ceux dont la température de déblocage est comprise
15 entre environ 80°C (deux chiffres significatifs) et 200°C (deux chiffres significatifs), en d'autres termes, ceux qui répondent positivement au test à l'octanol dans l'intervalle de température de 80°C à 200°C.

Il convient de noter que la multiplicité des paramètres rend difficile la systématisation de certaines familles.

20 Ainsi, l'un des objectifs essentiels de la présente invention est de fournir de nouveaux polyisocyanates à groupements fonctionnels masqués et ayant une température de dissociation relativement basse pour une durée limitée et avec un rendement de dissociation compatible avec les techniques
25 de polymérisation.

Un second objectif de l'invention est de fournir des polyisocyanates à groupements fonctionnels masqués qui soient solubles dans les solvants usuels utilisés pour ce type d'application.

30 Un autre objectif de l'invention est de fournir de nouveaux polyisocyanates à groupements fonctionnels masqués, qui ne soient que peu ou pas toxiques.

celle ou à tout le moins très proche de celle du groupe se libérant en premier lieu, c'est-à-dire la température la plus basse.

Les différents objectifs exposés ci-dessus peuvent être plus avantageusement conciliés lorsque l'on utilise deux agents de masquage différents présentant une différence de température de libération, l'un comportant un groupement hydrogène réactif $-OH$ et le second un groupement à hydrogène réactif $-NH$, formant respectivement par réaction avec les fonctions isocyanates NCO des liaisons de type pseudo-uréthane et urée.

Dans une demande de brevet non publiée, la Demanderesse a décrit des isocyanates masqués mixtes utilisables dans des peintures poudres, dans lesquels les fonctions isocyanates sont masquées par au moins deux agents masquants dont l'un au moins présente une fonction carboxylique non carbonée. Dans ces isocyanates toutefois, la fonction de masquage du groupe portant le groupement carboxylique est indissociable de la fonction catalytique.

L'invention a ainsi pour objet une composition d'isocyanates au moins partiellement masquées, caractérisée par le fait qu'elle est masquée par au moins deux agents de masquage différents, choisis de manière que dans le test à l'octanol à $110^{\circ}C$, le rapport

pourcentage en équivalents d'agent masquant se débloquent en premier à $110^{\circ}C$

$D = \frac{\text{pourcentage en équivalents d'agent masquant se débloquent en premier à } 110^{\circ}C}{\text{pourcentage en équivalents d'agent masquant se débloquent en dernier à } 110^{\circ}C}$
soit supérieur à $4/3$, avantageusement supérieur à $1,5$, de préférence supérieur à 2 , sous réserve que lorsqu'un agent de masquage comporte une fonction phénol comme fonction masquante, il ne comporte pas de fonction $COOH$.

Les pourcentages de déblocage sont mesurés à $110^{\circ}C$ selon le test à l'octanol sur l'isocyanate complètement masqué par un seul agent de masquage, celui pour lequel on effectue la mesure.

Les agents masquants les plus couramment utilisés sont ceux cités par M. Wicks dans son article "Blocked isocyanates", Progress in Organic Coatings (1975), vol. 3, p. 73, leurs températures de déblocage sont avantageusement supérieures à $90^{\circ}C$.

Les agents masquants peuvent se répartir en trois groupes :

- ceux dont l'hydrogène mobile est porté par un chalcogène ;

Un autre objectif de l'invention est de fournir de nouveaux polyisocyanates à groupements fonctionnels masqués, qui ne soient pas de manipulation et de mise en oeuvre dangereuse et/ou délicate.

Un autre objectif de l'invention est de fournir de nouveaux polyisocyanates à groupements fonctionnels masqués, qui soient économiques.

Un autre objectif de l'invention est de fournir de nouveaux polyisocyanates à groupements fonctionnels masqués, donnant accès à des polymères (ou plutôt à de polycondensats), éventuellement réticulés, qui satisfassent au cahier des charges des applications.

Dans la réalité, ces objectifs sont quelque peu contradictoires.

Ainsi, on sait que les polyisocyanates comprenant des groupements masquants fonctionnels de type hétérocycle (poly)azoté, notamment triazole, répondent particulièrement bien au premier objectif de l'invention mais très mal au second en raison de leur faible solubilité dans les solvants usuels.

En outre, l'utilisation de ces composés est particulièrement intéressante en raison de leur faible coût.

A l'inverse, les groupements masquants de type oxime conduisent à des polyisocyanates masqués présentant une bonne solubilité dans les solvants usuels, mais libérant le groupement masquant à des températures plus élevées. En outre, certaines oximes libres sont réputées être toxiques.

Grâce aux travaux réalisés par les inventeurs, on a montré que certains au moins de ces différents objectifs pouvaient être conciliés par un masquage des polyisocyanates au moyen de deux groupements masquants différents présentant un écart de réactivité et donc un écart de température de libération.

En particulier, il a été montré que lorsqu'une composition de (poly)isocyanate(s) était masquée au moins partiellement par deux groupes masquants différents répondant à la définition ci-dessous, la température de libération globale telle que mesurée par le test à l'octanol détaillé ci-après est

- ceux dont l'hydrogène mobile est porté par un azote ;
- ceux dont l'hydrogène mobile est porté par un carbone.

Parmi ceux dont l'hydrogène mobile est porté par un chalcogène (de préférence léger, à savoir soufre et oxygène), on utilise surtout ceux où le chalcogène est un oxygène. Parmi ces derniers, on peut notamment citer :

- les produits à séquence $>\text{N-OH}$, comme par exemple les oximes ($=\text{N-OH}$) ou les hydroxyimides ($[-\text{CO-}]_2\text{N-OH}$) ; et
- les phénols, surtout ceux dont le noyau aromatique est appauvri en électron tel que les hydroxypicolines et les hydroxybenzoates (par exemple EP-A-680 984 et WO 98/4608).

On peut également citer les composés décrits dans la demande EP-A-661 278.

Parmi ceux dont l'hydrogène mobile est porté par un azote, on peut notamment citer :

- les amides monosubstitués, et en particulier les lactames (le plus utilisé étant le caprolactame) ;
- les imides ($[-\text{CO-}]_2\text{N-H}$), surtout cycliques comme le succinimide ;
- les hétérocycles azotés insaturés, notamment à cinq chaînons (avantageusement doublement insaturés), comportant de préférence au moins deux hétéroatomes (de préférence de l'azote). Parmi ces derniers, on peut citer les diazoles (tels les glyoxalines et les pyrazoles), les triazoles, voire les tétrazoles.

On peut également citer les composés décrits dans la demande EP-A-661 278.

Parmi ceux dont l'hydrogène mobile est porté par un carbone, on peut citer essentiellement les composés de nature malonique, c'est-à-dire un radical $\text{RCH}<$ portant deux groupes électroattracteurs (tels que carbonyle, nitrile, Rf ou perfluoroalcoyle).

On peut citer à ce titre notamment les couples d'agents masquants suivants : méthyl-amyl-cétoxime/2-hydroxypyridine et diméthylpyrazole/2-hydroxypyridine.

A la connaissance de la Demanderesse, aucun des couples décrits antérieurement ne possède ni les avantages ni la caractéristique mentionnée ci-dessus. En particulier, le couple pyrazole/triazole présente un rapport D compris entre 1,1 et 1,2.

5 L'invention a notamment pour objet une composition d'isocyanates au moins partiellement masquée, caractérisée par le fait qu'elle est masquée par au moins deux agents de masquage différents répondant à la condition ci-dessus, dont un au moins réagit avec la fonction isocyanate par l'intermédiaire d'un groupement -OH et un autre au moins réagit avec la
10 fonction isocyanate par l'intermédiaire d'un groupement -NH.

L'invention a également pour objet une composition d'isocyanates au moins partiellement masquée, caractérisée par le fait qu'elle est masquée par deux agents (voire plus) de masquage différents répondant à la condition ci-dessus, réagissant avec la fonction isocyanate par l'intermédiaire du
15 groupement -NH.

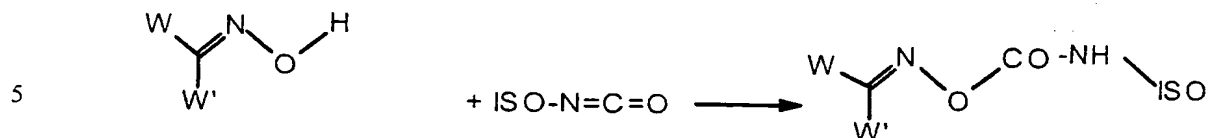
On peut citer notamment les agents masquants de type pyrazole ou pyrazole substitué.

20 L'invention a également pour objet une composition d'isocyanates au moins partiellement masquée, caractérisée par le fait qu'elle est masquée par deux agents de masquage différents répondant à la condition ci-dessus, réagissant avec la fonction isocyanate par l'intermédiaire du groupement -OH.

Avantageusement, les deux groupes masquants sont présents en un rapport (exprimé en équivalents de fonction masquante) compris entre
25 10/90 et 90/10, de préférence 20/80 - 80/20.

Parmi les composés masquants à groupement hydrogène mobile porté par un groupement OH, on préfère les oximes. On peut citer en particulier la méthyl-éthyl cétoxime, l'acétone-oxime, la méthylamylcétoxime, l'oxime du pyruvate de méthyle ou l'oxime du pyruvate d'éthyle (encore désignée par
30 "POME").

Rappelons que les oximes s'additionnent sur les fonctions isocyanates, l'hydrogène allant sur l'azote cependant que l'oxygène se greffe sur le carbone du carbonyle selon le schéma :



10 W et W', identiques ou différents représentant des groupements hydrocarbonés, aliphatique, alicycliques, aromatiques ou hétérocycliques, W et W'' pouvant également représenter ensemble un cycle carboné ou hétérocyclique. Il est souhaitable que W et W' ne soient pas simultanément aromatiques (c'est-à-dire qu'un cycle aromatique est directement lié au carbone de la fonction oxime).

15 Les groupes W et W' peuvent également comprendre tout type de substituant.

On peut citer à titre d'exemple de substituants les groupes alkyle, alkényle, alkynyle, cycloalkyle, aryle, aralkyle, alkaryle, hétérocyclique, alkoxy perhalogénoalkyle (CF₃, CCl₃, ...) et polyalkoxy. Les substituants peuvent
20 notamment être des substituants électroattracteurs comme cela est décrit dans la demande de brevet WO 97/24386.

Tous les substituants conviennent à l'exception de ceux présentant une réactivité plus forte que la fonction OH de l'oxime avec la fonction isocyanate du composé isocyanate.

25 Les groupes alkyle, alkényle, alkynyle et alkoxy comportent en général de 1 (deux pour les alkenyle et alkynyle) à dix atomes de carbone, de préférence de 1 (deux pour les alkenyle et alkynyle) à six atomes de carbone, les groupes aryle étant avantageusement en C₆-C₁₈.

30 ISO représente le reste de la molécule d'isocyanate qui peut comporter, comme cela est décrit auparavant d'autre(s) groupe(s) isocyanate(s).

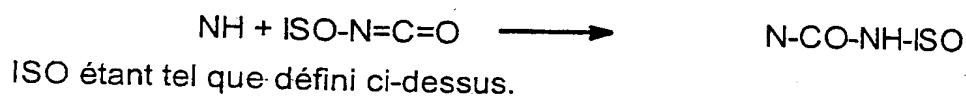
Parmi les composés masquants à hydrogène mobile porté par un groupement >NH, on peut citer en particulier les hétérocycles azotés,

notamment polyazotés, de préférence à cinq ou six chaînons, dont quelques exemples sont constitués par l'imidazole, le pyrazole, les triazoles (1,2,3-triazole et 1,2,4-triazole), le tétrazole et leurs dérivés substitués, les triazoles étant préférés.

5 Conviennent également les dérivés de ces composés portant un ou plusieurs substituants, c'est-à-dire au moins un, deux ou trois substituants, les substituants étant tels que définis ci-dessus pour l'oxime.

Tous les substituants conviennent à l'exception de ceux présentant une réactivité plus élevée que la fonction NH de l'hétérocycle azoté avec la fonction isocyanate du composé isocyanate.

10 Ces groupes masquants de type hétérocycle azoté s'additionnent sur les fonctions isocyanates, l'hydrogène allant sur l'azote cependant que l'azote se greffe sur le carbone du carbonyle de la fonction isocyanate selon le schéma :



Les compositions isocyanates préférées selon l'invention sont les compositions dans lesquelles les groupes masquants sont respectivement une oxime et le triazole (1,2,3-triazole ou 1,2,4-triazole), l'oxime étant
20 avantageusement la méthyl-éthyl cétoxime, la méthyl-amyl-cétoxime, l'oxime du pyruvate de méthyle ou l'oxime du pyruvate d'éthyle.

De manière surprenante, on a constaté que lorsque la composition polyisocyanate comprenait des groupes masquants triazole/oxime, en particulier pour les oximes "vraies", c'est-à-dire les oximes portant deux
25 chaînes alkyle en α du C porteur du groupement N-OH dans le rapport précité (au moins 10 % et jusqu'à 90 % de groupes triazole, plus particulièrement lorsqu'elle comprenait au moins 50 % de groupes triazole), la température de libération des groupements masquants était toujours inférieure à celle du groupe oxime et proche de celle du groupe triazole.

30 Le triazole est un agent masquant qui est très difficile d'usage car les composés qu'il donne ne sont solubles que dans très peu de solvant. Un avantage supplémentaire de la présente invention est de fournir des composés masqués mixtes dont l'un des agents masquants est le triazole (l'un

composés masqués mixtes dont l'un des agents masquants est le triazole (l'un ou l'autre isomère, en général un mélange des deux) et qui possèdent une bonne solubilité dans les solvants usuels tout en ayant les mêmes avantages que le triazole.

5 Aussi, pour obtenir une bonne solubilité, quand un des agents masquants est le triazole, il est souhaitable que celui-ci soit associé à au moins un agent de masquage où l'hydrogène mobile est porté par un oxygène, avantageusement une oxime. Un rapport massique triazole/totalité des agents masquants est avantageusement au plus égal à 2/3, de préférence à 50 %.

10 Les problèmes de solubilité se retrouvent lorsqu'on utilise comme agents masquants deux composés différents présentant des hétérocycles azotés à 5 chaînons, auquel cas, pour éviter la cristallinité et donc l'insolubilité dans les solvants, il est souhaitable :

15 - soit d'avoir au moins 1/3 de groupes masquants comportant une fonction -OH ;

20 - soit d'avoir des agents masquants comprenant des hétérocycles azotés à 5 chaînons portant des substituants, la somme en équivalents des atomes de carbone des groupes substituants ramenée aux cycles azotés (nombre d'atomes de carbone des groupes substituants/nombre de cycles azotés à 5 chaînons) étant au moins égale à 4, de préférence à 6.

De manière générale, on préfère qu'il n'y ait pas plus de deux groupes masquants présents dans la composition.

25 Toutefois, lorsque plus de deux groupes masquants sont présents, il est préférable, dans le cas où le tiers groupe se débloque à une température voisine de la température de déblocage du premier, que la quantité de groupes masquants en sus des deux principaux ne dépasse pas 30 % en équivalents, avantageusement pas plus de 25 %, de préférence pas plus de 20 %, et en particulier pas plus de 15 % en équivalents par rapport à la somme des fonctions masquées de la composition polyisocyanate.

30 Ainsi que cela a été mentionné plus haut, les isocyanates pour lesquels l'invention est la plus intéressante sont ceux dont l'atome d'azote est lié à un carbone d'hybridation sp^3 , et plus particulièrement les isocyanates aliphatiques. On peut citer notamment les polyméthylène diisocyanates (par

exemple, le TMDI (TétraMéthylèneDiisocyanate) et l'HDI [HexaméthylèneDiisocyanate = $\text{OCN}-(\text{CH}_2)_6\text{-NCO}$] et leurs différents dérivés de condensation (biuret, etc.) et de "trimérisation" (dans le domaine considéré, on appelle trimère les mélanges issus de la formation de cycles isocyanuriques à partir de trois fonctions isocyanates ; en fait, il y a à côté du trimère vrai des produits plus lourds issus de la trimérisation).

On peut citer également l'isophorone diisocyanate (IPDI), le norbornane diisocyanate (NBDI) le 1,3-bis(isocyanatométhyl)cyclohexane (BIC), le H_{12} -MDI et le cyclohexyl 1,4-diisocyanate.

On peut aussi citer les arylènedialcoylène diisocyanates tel que $\text{OCN-CH}_2\text{-}\varnothing\text{-CH}_2\text{-NCO}$.

Il est souhaitable que dans la structure du ou des isocyanates(s) monomères, la partie du squelette reliant deux fonctions isocyanates comporte au moins un enchaînement polyméthylène $(\text{CH}_2)_\pi$ où π représente un nombre entier de deux à 10, avantageusement de 4 à 8. Cette préférence joue sur les performances mécaniques. Quand il y a plusieurs enchaînements, ces derniers peuvent être semblables ou différents. En outre, il est souhaitable que l'un au moins, de préférence tous ces enchaînements, soient libres en rotation et donc exocycliques.

Il est en outre préférable, pour des raisons de cristallinité que dans la composition polyisocyanate masquée au moins 20 % des unités monomères du produit de (poly)condensation présentent un enchaînement polyméthylène $(\text{CH}_2)_\pi$ tel que précisé ci-dessus.

Lorsque la composition polyisocyanate comprend plus de deux groupes masquants, il est préférable, lorsque l'un des agents représente un hétérocycle azoté à 5 chaînons, que soient présents plus de 30 % équivalents d'agent(s) bloquant(s) comprenant une fonction réactive -OH.

De manière générale, on préfère éviter l'utilisation d'un agent masquant comprenant un groupe amine secondaire portant deux chaînes aliphatiques, tel que par exemple la diisopropylamine.

Les agents masquants comportant un hétérocycle azoté de nature aromatique ou pseudoaromatique, tel que pyrazole, triazole, imidazole,

tétrazole, pyrazoline.. et de manière générale présentant une insaturation dans le cycle n'entrent pas dans cette catégorie.

Pour les utilisations usuelles des isocyanates réputés complètement bloqués, le pourcentage de fonction isocyanate libre résiduelle est de préférence au plus égal à 5 %, avantageusement 2 %, de préférence 1%.

Le taux de libération est quantifié par le test à l'octanol (voir infra).

Selon la présente invention, le polyisocyanate masqué, pur ou en mélange, est issu d'un polyisocyanate, c'est-à-dire possédant au moins deux fonctions isocyanates, avantageusement plus de deux (possibilités de valeurs fractionnaires puisqu'il s'agit en général de mélange d'oligomères plus ou moins condensés), lequel est lui-même le plus souvent issu d'une précondensation ou d'une prépolymérisation de diisocyanate unitaire (parfois qualifié dans la présente description de "monomère").

D'une manière générale, 90 % des molécules constituant le mélange de ces prépolymères ou de ces précondensats avant masquage ont une masse moléculaire moyenne au plus égale à environ 2000 (Mw), plus couramment à environ 1000 (Mw), le terme environ signifiant que les zéros de position ne sont pas des chiffres significatifs (en d'autres termes, un seul chiffre est significatif en l'occurrence).

Ainsi, parmi les polyisocyanates utilisés pour l'invention, on peut citer ceux du type biuret et ceux dont la réaction de di- ou trimérisation a conduit à des cycles à quatre, cinq ou six chaînons. Parmi les cycles à six chaînons, on peut citer les cycles isocyanuriques issus d'une homo- ou d'une hétéro-trimérisation de divers diisocyanates seuls, avec d'autre isocyanate(s) [mono-, di-, ou poly-isocyanate(s)] ou avec du gaz carbonique (ou bioxyde de carbone), dans ce cas on remplace un azote du cycle isocyanurique par un oxygène. Les oligomères à cycles isocyanuriques sont préférés.

Les polyisocyanates préférés sont ceux qui présentent au moins une fonction isocyanate aliphatique. En d'autres termes, au moins une fonction isocyanate masquée selon l'invention est reliée au squelette par l'intermédiaire d'un carbone de type sp^3 portant avantageusement un atome d'hydrogène, de préférence deux. Il est souhaitable que ledit carbone de type sp^3 soit lui-même

porté par un carbone de type sp^3 et avantageusement muni d'un, de préférence de deux atomes d'hydrogène, et ce pour éviter que la fonction isocyanate considérée soit en position néopentylique. En d'autres termes, il est conseillé de choisir comme monomères (lesquels sont, en général, porteurs de deux fonctions isocyanates), au moins un composé qui porte au moins une fonction aliphatique qui ne soit ni secondaire ou tertiaire, ni néopentylique.

Lorsque la composition selon l'invention comprend un mélange d'isocyanates, on préfère généralement que ledit mélange présente une fonctionnalité (nombre de fonctions isocyanates, masquées ou non, par molécule en contenant) moyenne supérieure à 2, avantageusement au moins égale à 2,1 et au plus égale à environ 15, avantageusement à 7, de préférence égale au moins à 2,4 et au plus égale à 4.

La présente invention peut également être transposée pour les latex, et notamment les latex présentant des fonctions isocyanates masquées tels que décrits dans les brevets européens de la Demanderesse EP-A-739 961 et EP-A-674 667.

On préfère en outre les mélanges de composés isocyanates dans lesquels au moins une, avantageusement au moins deux, de préférence au moins trois des conditions ci-après sont réunies :

- au moins un tiers, avantageusement deux tiers, de préférence quatre cinquième des fonctions NCO libres ou masquées sont reliées à un squelette hydrocarboné, par l'intermédiaire d'un carbone saturé (sp^3) ;

- au moins un tiers, avantageusement deux tiers, de préférence quatre cinquième desdits carbones saturés (sp^3) est porteur d'au moins un, avantageusement deux, hydrogène(s) ;

- lesdits carbones saturés (sp^3) sont au moins pour le tiers, avantageusement au moins pour la moitié, de préférence au moins pour les deux tiers, reliés audit squelette par un atome de carbone lui-même porteur d'au moins un hydrogène, avantageusement deux.

Les polyisocyanates masqués de l'invention sont obtenus en faisant réagir les polyisocyanates tels que définis ci-dessus avec les deux types de composés de masquage, notamment un composé de masquage

comportant un hydrogène réactif apporté par une fonction OH et un composé de masquage comportant un hydrogène réactif apporté par une fonction NH, successivement ou simultanément.

5 L'un des nombreux intérêts des nouveaux polyisocyanates selon l'invention est qu'ils peuvent servir de base à la préparation de polymères et/ou de réticulats et être utilisés notamment comme un des constituants principaux de revêtements en tous genres, tels que vernis et peintures. Dans de telles utilisations, les qualités de dureté des polymères réticulables font partie de
10 celles qui sont recherchées sur le plan technique et fonctionnel.

Le procédé de préparation de polymères comporte les étapes suivantes :

- 15 - mettre un polyisocyanate masqué selon l'invention en présence d'un coréactif qui contient des dérivés présentant des hydrogènes réactifs sous forme d'alcool, de phénol, de thiol, de certaines amines y compris les anilines ; ces dérivés peuvent avoir des squelettes hydrocarbonés aliphatiques, alicycliques ou aromatiques, de préférence alcoyles, y compris cycloalcoyles et aralcoyles, aryles, linéaires ou branchés, substitués ou non (ces coréactifs, en
20 général des polyols sont en eux-mêmes connus) ;
- et chauffer le milieu réactionnel ainsi constitué à une température permettant la réticulation des composants.

25 Avantageusement, la température est au plus égale à environ 300°C, de préférence comprise entre 60 et 250°C et, plus préférentiellement encore, entre 100 et 200°C et ce, pour une durée inférieure ou égale à 15 heures, de préférence à 10 heures, et plus préférentiellement encore à 8 heures.

30 On peut prévoir d'inclure un solvant organique dans le milieu réactionnel. On peut également prévoir une suspension dans l'eau.

Ce solvant optionnel est, de préférence peu polaire, c'est-à-dire dont la constante diélectrique n'est guère supérieure ou égale à 4 ou plus préférentiellement à 5.

Conformément à l'invention, les solvants peu polaires préférés sont ceux qui sont bien connus de l'homme du métier et en particulier les aromatiques tel que le benzène, les cétones telles que la cyclohexanone, la méthyléthylcétone et l'acétone ; les esters d'alcoyle(s) léger et notamment les esters adipiques ; les coupes pétrolières du type de celles vendues sous la marque Solvesso®.

Les dérivés entrant dans la composition du coréactif sont en général di-, oligo-, ou polyfonctionnels, peuvent être monomères ou issus de di-, d'oligo- ou polymérisation et sont mis en oeuvre pour la préparation de polyuréthannes éventuellement réticulés, leur choix sera dicté par les fonctionnalités attendues pour le polymère dans l'application finale et par leur réactivité.

Notamment lorsque l'on désire avoir des compositions "bi-composant" (c'est-à-dire contenant simultanément les deux réactifs : l'isocyanate ici au moins partiellement masqué selon l'invention et le composé à hydrogène réactif) stables, on préfère éviter d'utiliser des dérivés présentant des hydrogènes réactifs qui catalysent la libération de l'isocyanate masqué. Ainsi parmi les amines on préfère n'utiliser que celles qui ne catalysent pas la décomposition ou la transamidation des fonctions isocyanates masquées selon la présente invention.

Ces coréactifs sont en général bien connus de l'homme de métier.

L'invention concerne donc, également, des compositions de peintures comprenant pour addition successive ou simultanée :

- un polyisocyanate masqué selon l'invention ;
- un coréactif à hydrogène réactif tel que décrit ci-dessus ;
- d'éventuels catalyseurs en eux-mêmes connus (notamment ceux à base d'étain pour les oximes) ;
- éventuellement au moins un pigment ;

- éventuellement du bioxyde de titane ;
- éventuellement une phase aqueuse ;
- éventuellement un agent tensio-actif pour maintenir en émulsion ou en suspension les composants constitutifs du mélange ;
- 5 - éventuellement un solvant organique ;
- éventuellement un déshydratant.

10 L'invention concerne aussi les peintures et vernis obtenues par l'utilisation de ces compositions, avec l'éventuelle libération selon le procédé ci-dessus.

TEST A L'OCTANOL

15 C'est le test qui définit le pourcentage de déblocage à une température donnée qui permet un classement des agents bloquants.

définitions

- Température de "libération" (ou de "déblocage") : c'est la température la plus faible à laquelle l'agent de masquage de l'isocyanate masqué est déplacé à hauteur de 9/10 (arrondi mathématique) par un monoalcool primaire (l'alcool primaire est en général l'octanol)..
- Durée de vie au stockage : Pour s'assurer, une bonne durée de vie au stockage, il est préférable de choisir des fonctions isocyanates masquées dont le test à l'octanol montre une "libération" à 80°C, avantageusement à 90°C, au plus égale à 90 %.
- Avancement de la réaction : On considère que la réaction est complète si elle est réalisée à plus de 90 %.

Dans le contexte de la présente invention, le test est réalisé à 110°C.

5 **mode opératoire**

Dans un tube, type SCHOTT, avec agitation magnétique, on charge environ 5 mmol en équivalent NCO masqué protégé à évaluer.

On ajoute 2,5 à 3 ml de dichloro-1,2 benzène (solvant) l'équivalent d'octanol-1 (5 mmol, soit 0,61 g et éventuellement avec le catalyseur à tester avec le groupe masquant).

Le milieu réactionnel est ensuite porté à la température testée. On chauffe alors pendant 6 h à la température testée, de façon à débloquent et ainsi rendre réactives les fonctions isocyanates. La réaction terminée, le solvant est éliminé par distillation sous vide, et le résidu est analysé en RMN, Masse et infra rouge.

A partir de ces données, on évalue le pourcentage de fonction isocyanate masquée condensée avec l'octanol-1.

En présence de catalyseur, les températures de déblocage sont abaissées par rapport aux valeurs indiquées d'une manière proportionnelle à la quantité de catalyseur introduite. Le choix du catalyseur peut également permettre de jouer sur la cinétique de démasquage d'un des agents masquants par rapport à l'autre et, par conséquent, sur la cinétique de réticulation. Le choix du catalyseur sera guidé par les contraintes de l'application recherchée.

Les exemples non limitatifs suivants illustrent l'invention.

Exemple 1 :

Préparation d'HDT bloqué 50 % MEKO/50 % 1,2,4-triazole.

Dans un réacteur à double enveloppe de 500 ml, on introduit 500 g d'HDT (trimère vrai de l'HDI), 68 g de MEKO et 53,9 g de 1,2,4-triazole dans 140,6 g d'AMP (propylèneglycol monoéthyl éther acétate). Une réaction

exothermique a lieu. A la fin de celle-ci, le triazole n'est pas entièrement dissous.

On chauffe le milieu réactionnel sous agitation à 80°C jusqu'à dissolution complète du triazole. Après une heure à cette température, on ajoute 2,7 g de triazole et on recommence l'opération une heure 30 plus tard. On laisse la réaction se poursuivre pendant encore une heure. On obtient 561,3 g de produit ne comprenant plus de fonction NCO libre, présentant un taux de NCO potentiel de 11,56% et une viscosité à 25°C de 83,3 poises (8330 mPa.s).

D = 9,5

(% de déblocage à 110°C : MEKO : 2

1,2,4-triazole : 19)

- température de déblocage de 90 % du produit bloqué : 150°C

Exemple 2 :

Préparation d'HDT bloqué 25 % MEKO/75 % 1,2,4-triazole

On procède comme pour l'exemple 1 sauf que l'on introduit les réactifs suivants :

HDT : 300 g

1,2,4-triazole : 85,8 g (excès 5 %)

MEKO : 36 g (excès 5 %)

dans de l'AMP : 140,6 g

On obtient le produit du titre ne comportant plus de fonctions NCO libres, et présentant un taux de NCO potentiel de 11,8 %.

D = 9,5

- température de déblocage de 90 % du produit bloqué : 148°C

Ce produit cristallise rapidement, ce qui réduit son intérêt pour les applications envisagées.

Exemple 3 :**Préparation d'HDT bloqué 50 % 1,2,4-triazole/50 % POME**

On procède comme pour l'exemple 1 sauf que l'on introduit les réactifs suivants :

HDT	: 259 g
1,2,4-triazole	: 49,4 g (excès 5 %)
POME	: 93,7 g (excès 5 %)
dans de l'AMP	: 134 g

On obtient le produit du titre présentant quelques traces de fonction NCO libres, un taux de NCO potentiel de 10,7 % et une viscosité de 72 poises (7200 mPa.s).

D = 2,47

(% de déblocage à 110°C : POME=47)

- température de déblocage de 90 % du produit bloqué : 145°C

Exemple 4 :**Préparation d'HDT bloqué 50 % MEKO/50 % 1,2,4-triazole en l'absence de solvant.**

On procède comme pour l'exemple 1 sauf que l'on introduit dans le réacteur les réactifs suivants :

HDT	: 400 g
1,2,4-triazole	: 71,9 g
MEKO	: 92,1 g (excès 1,5 %)

On obtient un produit solide qui est concassé et conservé au congélateur.

D = 9,5

Exemple 5 :

Préparation d'HDT bloqué 50 % méthyl amyl cetoxime/50 %
5 3,5-diméthyl pyrazole

Dans un ballon de 1 l équipé d'un système réfrigérant, on introduit sous balayage d'argon le réactif suivant :

HDT : 250 g

10 dans du Solvesso 100 : 133,1 g.

On additionne ensuite par un entonnoir 63,9 g de DMP. La température passe de 20 à 45°C.

On ajoute ensuite 85,3 g de MAKO dans une ampoule à brome. La température passe de 45 à 62°C. On chauffe à 80°C et on maintient à cette
15 température pendant une heure. On obtient le produit du titre présentant un taux de NCO potentiel de 10,43 % et une viscosité de 22,1 poises (2210 mPa.s) à 25°C.

D = 7,5

20 - température de déblocage de 90 % du produit bloqué : 152°C

Exemple 6 :

Préparation d'HDT bloqué 50 % méthylamylcétoxime/50 % 2-
25 hydroxy pyridine

Dans un ballon de 1 l muni d'un système réfrigérant, on introduit sous balayage d'argon les réactifs suivants :

HDT : 250 g

30 2-hydroxy pyridine : 64,8 g

dans du Solvesso 100 : 133,4 g

On chauffe à 80°C et on maintient pendant une heure à cette température. On refroidit à 30°C. On ajoute

MAKO : 85,3 g

On chauffe pendant une heure à 80°C. On obtient le produit du titre avec un taux de NCO potentiel de 10,4 % et une viscosité à 25°C de 19,7 poises (1970 mPa.s).

D = 40

(% de déblocage à 110°C pour 2-OH pyridine = 100)

- température de déblocage de 90 % du produit bloqué : 145°C

Exemple 7 :

Préparation d'HDT bloqué 50 % DMP/50 % 2-hydroxy pyridine

On procède comme pour l'exemple 6 sauf que l'on introduit du DMP (64 g) au lieu du MAKO et la quantité de Solvesso 100 est de 126,3 g.

On obtient le produit du titre avec un taux de NCO potentiel de 11,0 % et une viscosité à 25°C de 30,7 poises (3070 mPa.s).

D = 6,66

- température de déblocage de 90 % du produit bloqué : 138°C

Exemple 8 :

Préparation d'HDT bloqué 80 % MAKO/20 % DMP

Dans un ballon de 1 l muni d'un système réfrigérant et d'un système de régulation de la température, on introduit sous balayage d'Argon :

HDT : 250 g

dans Solvesso 100 : 137,7 g

On ajoute par un entonnoir :

DMP : 26,6 g

puis par une ampoule de coulée sur 15 minutes

MAKO : 136,5 g

La température s'élève de 20 à 73°C. On chauffe à 80°C et on maintient à cette température pendant une heure.

On obtient le produit du titre présentant un taux de NCO potentiel de 10,10 % et une viscosité à 25°C de 17,8 poises (1780 mPa.s).

$$D = 6$$

- température de déblocage de 90 % du produit bloqué : 150°C

Exemple 9 :

Préparation de vernis

Des vernis ont été préparés à base de polyol acrylique (G-Cure 105P 70) à NCO/OH= 1,05 et à 50 % d'extrait sec (solvant de dilution : EPP/Solvesso 100/RPDE : 57/40/3) avec trois taux de catalyseurs :

- sans DBTL (dibutyl dilaurate d'étain)
- avec 0,05 % en poids de DBTL par rapport au vernis sec ;
- avec 0,5 % en poids de DBTL par rapport au vernis sec.

Les caractéristiques des isocyanates bloqués sont les suivants :

	1	2	3	4
Polyisocyanate d'HDI	Trimère	Trimère	Trimère	Trimère
Réactif de masquage	MEKO	POME	MEKO/triazole 50/50	POME/triazole 50/50
ES (%)	74	75	75	75
Solvant	Solvesso 100	Acétate de butyle	AMP*	AMP*
NCO	11,20	9,80	11,56	10,70

* AMP : propylèneglycol mono éthyl éther acétate

Applications

Chaque vernis a été appliqué sur plaques de verre (jauge 200 µm humides), laissées désolvatés 30 minutes à température ambiante puis étuvés 30 minutes à différentes températures de 110 à 160°C selon la quantité de catalyseur.

Vingt-quatre heures après étuvage, la dureté Persoz et la résistance à la MEK ont été mesurées. L'analyse combinée de ces deux mesures permet de déterminer la température de déblocage (réticulation) pour 30 minutes de cuisson de chacun des vernis. Les résultats sont présentés dans le tableau ci-après :

	sans catalyseur (°C)	avec 0,05 % DBTL(°C)	avec 0,5 % DBTL (°C)
1	160	150	140
2	140/150	130	120
3	150	140	130
4	140/150	130	120

Ainsi, on voit apparaître que :

- pour un même durcisseur, le passage de 0 à 0,05 puis 0,5 % de DBTL diminue la température de déblocage de 10°C et 20°C respectivement ;
- le blocage mixte MEKO/triazole permet de diminuer la température de déblocage de 10°C au moins par rapport à la MEKO seule, quel que soit le taux de catalyseur ;
- le blocage mixte POME/Triazole donne des résultats identiques au blocage POME seul. Cela représente aussi un intérêt au niveau coût.

REVENDICATIONS

1. Composition d'isocyanates au moins partiellement masquées,
5 caractérisée par le fait qu'elle est masquée par au moins deux agents de masquage différents, choisis de manière que dans le test à l'octanol à 110°C, le rapport

pourcentage en équivalents d'agent masquant se débloquent en premier à 110°C

10 $D = \frac{\text{pourcentage en équivalents d'agent masquant se débloquent en premier à 110°C}}{\text{pourcentage en équivalents d'agent masquant se débloquent en dernier à 110°C}}$

pourcentage en équivalents d'agent masquant se débloquent en dernier à 110°C

soit supérieur à 4/3, avantageusement supérieur à 1,5, de préférence supérieur à 2, sous réserve que lorsqu'un agent de masquage comporte une fonction
15 phénol comme fonction masquante, il ne comporte pas de fonction COOH.

2. Composition d'isocyanates selon la revendication 1, caractérisée par le fait que l'un des agents de masquage réagit avec la fonction isocyanate par l'intermédiaire d'un groupement OH et l'autre réagit avec la
20 fonction isocyanate par l'intermédiaire d'un groupement NH.

3. Composition d'isocyanates selon la revendication 1, caractérisée en ce que les deux agents de masquage réagissent avec la fonction isocyanate par l'intermédiaire du groupement NH.
25

4. Composition d'isocyanates selon la revendication 1, caractérisée en ce que les deux agents de masquage réagissent avec la fonction isocyanate par l'intermédiaire du groupement OH.

30 5. Composition d'isocyanates selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée par le fait que le rapport des groupes masquants est compris entre 10/90 et 90/10, avantageusement 20/80 et 80/20.

6. Composition d'isocyanates selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée par le fait que l'un des agents de masquage est un composé hétérocyclique (poly)azoté substitué ou non substitué.

5

7. Composition d'isocyanates selon la revendication 6, caractérisée en ce que le composé hétérocyclique (poly)azoté est choisi parmi le pyrazole, le triazole et la pyridine, substitués ou non substitués.

10

8. Composition d'isocyanates selon la revendication 7, caractérisée en ce que le composé hétérocyclique (poly)azoté est le triazole substitué ou non substitué.

15

9. Composition d'isocyanates selon l'une quelconque des revendications 1 à 5, caractérisée en ce que l'un des deux agents de masquage est une oxime.

20

10. Composition selon la revendication 9, caractérisée en ce que l'oxime est choisie parmi la méthyl-éthyl cétoxime, l'acétone-oxime, la méthyl amyl cétoxime, l'oxime du pyruvate de méthyle et l'oxime du pyruvate d'éthyle.

25

11. Composition selon la revendication 1, caractérisée en ce que les agents de masquage sont choisis parmi les couples :

- triazole/méthyl-éthyl-cétoxime,
- triazole/oxime de pyruvate d'éthyle,
- diméthylpyrazole/méthyl amyl cétoxime,
- hydroxypyridine/méthyl-amyl-cétoxime, et
- diméthylpyrazole/hydroxypyridine.

30

12. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, comportant un mélange de composés porteurs de fonction(s) isocyanate(s) masquée(s), caractérisée par le fait que ledit mélange présente une fonctionnalité (nombre de fonctions isocyanates, masquées ou non, par

molécule en contenant) moyenne supérieure à 2, avantageusement au moins égale à 2,1 et au plus égale à environ 5, avantageusement à 4.

5 13. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 11, caractérisée par le fait que ledit mélange présente une fonctionnalité (nombre de fonction isocyanate, masquée ou non, par molécule en contenant) moyenne au moins égale à 2,4.

10 14. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 11, caractérisée par le fait que ledit mélange présente une fonctionnalité (nombre de fonction isocyanate, masquée ou non, par molécule en contenant) moyenne et au plus égale à 3,7.

15 15. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 14, dans laquelle le mélange des composés porteurs de fonctions isocyanates remplit au moins une, avantageusement au moins deux, de préférence au moins trois des conditions ci après :

20 - au moins un tiers, avantageusement deux tiers, de préférence quatre cinquième des fonctions NCO libres ou masquées sont reliées à un squelette hydrocarboné, par l'intermédiaire d'un carbone saturé (sp^3) ;

- au moins un tiers, avantageusement deux tiers, de préférence quatre cinquième desdits carbones saturés (sp^3) est porteur d'au moins un, avantageusement deux, hydrogène(s) ;

25 - lesdits carbones saturés (sp^3) sont au moins pour le tiers, avantageusement au moins pour la moitié, de préférence au moins pour les deux tiers, reliés audit squelette par un atome de carbone lui-même porteur d'au moins un hydrogène, avantageusement deux.

30 16. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 15, pour la réalisation d'un revêtement, caractérisé par le fait qu'elle comporte en outre pour addition successive ou simultanée un coréactif à hydrogène réactif.

17. Utilisation des compositions selon l'une quelconque des revendications 1 à 16, pour la préparation d'un revêtement, notamment une peinture.

5 18. Procédé de préparation d'une composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que l'on fait réagir une composition (poly)isocyanate successivement ou simultanément avec les agents de masquage tels que définis à l'une des revendications 1 à 11.

10 19. Procédé de préparation de polymères caractérisé par le fait qu'il comporte les étapes suivantes :

15 - mettre un polyisocyanate masqué telles que définis dans l'une quelconque des revendications 1 à 16 en présence d'un coréactif qui contient des dérivés présentant des hydrogènes réactifs ;

et

- chauffer le milieu réactionnel ainsi constitué à une température permettant la réticulation des composants.

INTER ONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/FR 99/01805

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 7 C08G18/80 C09D175/04

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 C08G C09D

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	EP 0 600 314 A (BAYER AG) 8 June 1994 (1994-06-08) claims 1-3,6; examples 6,7 ---	1,3,5-8, 12-19
A	EP 0 682 051 A (BAYER AG) 15 November 1995 (1995-11-15) claims 1-3; examples ---	1,3,5-8, 12-19
A	WO 97 24386 A (RHONE-POULENC CHIMIE) 10 July 1997 (1997-07-10) page 12, line 21 - line 24; claims 7-12,15,16; examples 4,5 ---	1,9,10, 12-19
A	US 5 280 100 A (L.D.VENHAM) 18 January 1994 (1994-01-18) claim 1; examples 10,11 ---	1,9,10, 12-19
	--- -/--	

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents :

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance: the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance: the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

20 October 1999

Date of mailing of the international search report

27/10/1999

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Angiolini, D

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/FR 99/01805

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	<p>US 4 096 291 A (W. DUNWALD ET AL.) 20 June 1978 (1978-06-20)</p> <p>column 9, line 61 - line 68; claim 11; example 15</p> <p>-----</p>	<p>1,4,5, 12-14, 16,19</p>

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/FR 99/01805

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 600314	A	08-06-1994	DE 4240480 A	25-08-1994
			AT 143393 T	15-10-1996
			BR 9304906 A	26-07-1994
			CA 2110235 A	03-06-1994
			CZ 9302620 A	15-06-1994
			DE 59303960 D	31-10-1996
			ES 2092207 T	16-11-1996
			FI 935357 A	03-06-1994
			JP 6211771 A	02-08-1994
			MX 9307189 A	31-08-1994
			PL 301254 A	13-06-1994
			US 5350825 A	27-09-1994
EP 682051	A	15-11-1995	DE 4416750 A	16-11-1995
			CA 2148987 A	14-11-1995
			CZ 9501237 A	15-11-1995
			FI 952289 A	14-11-1995
			JP 7304843 A	21-11-1995
			US 5596064 A	21-01-1997
WO 9724386	A	10-07-1997	FR 2743071 A	04-07-1997
			AU 1380997 A	28-07-1997
			CA 2241241 A	10-07-1997
			EP 0869982 A	14-10-1998
			ZA 9610917 A	30-06-1998
US 5280100	A	18-01-1994	CA 2090909 A	30-10-1993
US 4096291	A	20-06-1978	DE 2404740 A	14-08-1975
			AT 341056 B	25-01-1978
			AT 69875 A	15-05-1977
			BE 824910 A	29-07-1975
			CH 614459 A	30-11-1979
			DK 34475 A	29-09-1975
			ES 434316 A	01-04-1977
			FR 2259886 A	29-08-1975
			GB 1485190 A	08-09-1977
			IT 1029404 B	10-03-1979
			JP 50117822 A	16-09-1975
			LU 71769 A	09-12-1975
			NL 7501052 A	05-08-1975
			SE 399276 B	06-02-1978
			SE 7501029 A	04-08-1975



RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

C Internationale No

PCT/FR 99/01805

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE
CIB 7 C08G18/80 C09D175/04

Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB

B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE

Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement)

CIB 7 C08G C09D

Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche

Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si réalisable, termes de recherche utilisés)

C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
A	EP 0 600 314 A (BAYER AG) 8 juin 1994 (1994-06-08) revendications 1-3,6; exemples 6,7 ---	1,3,5-8, 12-19
A	EP 0 682 051 A (BAYER AG) 15 novembre 1995 (1995-11-15) revendications 1-3; exemples ---	1,3,5-8, 12-19
A	WO 97 24386 A (RHONE-POULENC CHIMIE) 10 juillet 1997 (1997-07-10) page 12, ligne 21 - ligne 24; revendications 7-12,15,16; exemples 4,5 ---	1,9,10, 12-19
A	US 5 280 100 A (L.D.VENHAM) 18 janvier 1994 (1994-01-18) revendication 1; exemples 10,11 ---	1,9,10, 12-19
	--- -/-	

☒ Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents

☒ Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe

* Catégories spéciales de documents cités:

- "A" document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent
- "E" document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date
- "L" document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée)
- "O" document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens
- "P" document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée

- "T" document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention
- "X" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément
- "Y" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier
- "&" document qui fait partie de la même famille de brevets

Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée

20 octobre 1999

Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale

27/10/1999

Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale

Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Fonctionnaire autorisé

Angiolini, D

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Recherche Internationale N°
PCT/FR 99/01805

C.(suite) DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
A	<p>US 4 096 291 A (W. DUNWALD ET AL.) 20 juin 1978 (1978-06-20)</p> <p>colonne 9, ligne 61 - ligne 68; revendication 11; exemple 15 -----</p>	<p>1,4,5, 12-14, 16,19</p>

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres des familles de brevets

Internationale No

PCT/FR 99/01805

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
EP 600314 A	08-06-1994	DE 4240480 A	25-08-1994
		AT 143393 T	15-10-1996
		BR 9304906 A	26-07-1994
		CA 2110235 A	03-06-1994
		CZ 9302620 A	15-06-1994
		DE 59303960 D	31-10-1996
		ES 2092207 T	16-11-1996
		FI 935357 A	03-06-1994
		JP 6211771 A	02-08-1994
		MX 9307189 A	31-08-1994
		PL 301254 A	13-06-1994
		US 5350825 A	27-09-1994
EP 682051 A	15-11-1995	DE 4416750 A	16-11-1995
		CA 2148987 A	14-11-1995
		CZ 9501237 A	15-11-1995
		FI 952289 A	14-11-1995
		JP 7304843 A	21-11-1995
		US 5596064 A	21-01-1997
WO 9724386 A	10-07-1997	FR 2743071 A	04-07-1997
		AU 1380997 A	28-07-1997
		CA 2241241 A	10-07-1997
		EP 0869982 A	14-10-1998
		ZA 9610917 A	30-06-1998
US 5280100 A	18-01-1994	CA 2090909 A	30-10-1993
US 4096291 A	20-06-1978	DE 2404740 A	14-08-1975
		AT 341056 B	25-01-1978
		AT 69875 A	15-05-1977
		BE 824910 A	29-07-1975
		CH 614459 A	30-11-1979
		DK 34475 A	29-09-1975
		ES 434316 A	01-04-1977
		FR 2259886 A	29-08-1975
		GB 1485190 A	08-09-1977
		IT 1029404 B	10-03-1979
		JP 50117822 A	16-09-1975
		LU 71769 A	09-12-1975
		NL 7501052 A	05-08-1975
		SE 399276 B	06-02-1978
		SE 7501029 A	04-08-1975

